



Patrick Leão Montalvão Figueiredo
Licenciatura em Engenharia Química e Bioquímica

Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Ana Sofia Dias Mestre Homem, Doutora,
FCUL

Co-orientadora: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos
Arguente: Prof. Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Vogais: Doutora Ana Sofia Dias Mestre Homem e Prof. Doutora Isabel Maria
de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2012



Patrick Leão Montalvão Figueiredo
Licenciatura em Engenharia Química e Bioquímica

Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Ana Sofia Dias Mestre Homem, Doutora,
FCUL

Co-orientadora: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos
Arguente: Prof. Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Vogais: Doutora Ana Sofia Dias Mestre Homem e Prof. Doutora Isabel Maria
de Figueiredo Ligeiro da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2012

A presente Dissertação foi realizada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes em parceria com o grupo de Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologias. Do presente trabalho resultaram duas comunicações em painel aceites na *Annual World Conference on Carbon 2012* que se irá realizar em Junho de 2012 em Cracóvia, (Polónia).

COPYRIGHT

Autorizo os direitos de copyright da presente tese de mestrado, denominada Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a minha co-orientadora, professora doutora Isabel Fonseca, pela oportunidade concedida de trabalhar em um tema tão interessante como o abordado neste trabalho. E quem sabe as futuras portas que me poderá abrir nos próximos anos.

Quero deixar um especial agradecimento a minha orientadora, doutora Ana Mestre, que esteve dia atrás dia ao meu lado, sempre com uma enorme dedicação e apoio ao longo destes meses de trabalho. Principalmente evidenciar a sua extraordinária paciência e os conhecimentos que me pode transmitir nestes meses que foram tão bem aproveitados e eficientes. Muito obrigado!

A professora doutora Ana Paula Carvalho um merecidíssimo agradecimento pelo seu apoio, tomada de decisão, e sua paciência que me foi concedida na elaboração deste trabalho. Quero dizer que aprendi muito consigo nestes árduos meses de trabalho, muito obrigado.

Á Quimitejo pelo fornecimento do carvão activado comercial com origem da casca de coco e a Cordex pelo fornecimento do sisal, utilizado na preparação de outro carvão activado, ambos essenciais para a realização deste trabalho.

Un grande beso e abrazo a mi familia española que estuvieron presentes durante este período intensivo de mi tesis, por su apoyo e agradable compañía ya que me encuentro tan lejos de mi raíces y mi familia.

Nada disso seria possível sem o apoio de toda a minha família, seja financeiro, emocional e educacional. Um especial agradecimento ao meu pai Dionis, a minha mãe Cristiane e ao meu grande irmão que idolatro e amo tanto, Alessandro! Espero que o nosso futuro seja próximo um do outro irmão! Ao meu irmãozinho Gustavo pelas compridas e divertidas conversas no Skype que fez possível que a distancia entre eu e vocês todos não fosse tão grande.

Por último, y como seria obvio, tengo que agradecer a mi novia españolita, María del Mar, que estuvo a mi lado todo este tiempo, soportándome en los días más estresantes, apoyándome psicológicamente y dándome fuerzas y ganas día tras día para concretizar este trabajo tan importante en mi vida. Muito obrigado GOSTOSINHA! Comienza, aquí e ahora, nuestro grande futuro como la mejor pareja de ingenieros químicos que alguna vez podría haber existido. ¡Te amo!

Não posso obrigatoriamente e de baixo de um chicote de agradecer a Maria pela realização das isotérmicas de adsorção de CO₂ na caracterização textural dos carvões utilizados neste estudo.

Queria deixar uma dedicatória à todos aqueles que não foram nomeados, mas que de alguma forma me ajudaram nesta fase de minha vida. Em especial as minhas avós e a minha tia Timi que estiveram para mim naqueles momentos que eu mais precisei.

A todos vocês, um grande abraço e um sincero obrigado, acredito que nada disso seria possível sem o vosso apoio, carinho e companheirismo!

MUITO OBRIGADO!

Resumo

O presente trabalho consistiu no estudo da remoção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em soluções aquosas por adsorção em carvões activados. Os carvões preparados laboratorialmente a partir de resíduos lignocelulósicos apresentaram desempenhos semelhantes aos do carvão comercial, mostrando que os carvões laboratoriais podem ser considerados como alternativas para tratamentos de águas. O carvão obtido a partir das borras de café mostrou ser o mais adequado para a remoção do ibuprofeno (58%) enquanto que o obtido a partir de resíduos da cortiça revelou ser tão eficiente como o carvão comercial para a remoção do ácido clofíbrico (73%).

Os resultados de adsorção do ibuprofeno e do ácido clofíbrico no carvão comercial e no carvão obtido a partir de cortiça mostraram que para concentrações elevadas ($> 50 \text{ mg L}^{-1}$) a adsorção do ácido clofíbrico é sempre superior. Contudo, a concentrações baixas a remoção dos dois compostos é semelhante no carvão preparado a partir da cortiça enquanto no carvão comercial é favorecida a adsorção do ibuprofeno.

O estudo da influência da dureza da água na adsorção do ácido clofíbrico no carvão comercial mostrou uma interferência significativa dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no processo de adsorção, aumentando a eficiência e diminuindo a velocidade de remoção. A mudança no mecanismo observada, poderá ser devido à diminuição da energia de solvatação do ácido clofíbrico.

Para a análise das isotérmicas foram aplicadas diversas equações e modelos geralmente utilizados em sistemas de adsorção em fase líquida. Realizaram-se ajustes não lineares tendo-se avaliado várias funções de erro, de forma a normalizar os graus de liberdade e permitir comparar os resultados obtidos pelos vários ajustes. Este é um campo de trabalho actual que deve continuar a ser explorado, pois é crucial para o conhecimento do comportamento de adsorção dos contaminantes nos carvões.

Palavras-chave: Carvões Activados, Ibuprofeno, Ácido Clofíbrico, Adsorção em Fase Líquida, Dureza da Água, Tratamento de Águas, Ajustes de Equações

Abstract

The present work was focused on the removal of ibuprofen and clofibric acid in aqueous solutions by adsorption on activated carbon. The lab-made carbons prepared from lignocellulosic waste showed results similar to those marketed for water treatment also tested, indicating that the laboratory carbons can be considered as alternatives for water treatment. The spent-coffee-based carbon proved to be the most suitable for the removal of ibuprofen (58%) while the cork based material was as effective as the commercial carbon for clofibric acid removal (73%).

Ibuprofen and clofibric acid adsorption equilibrium results in the commercial and cork-based carbons shown that for higher concentrations ($>50 \text{ mg L}^{-1}$) clofibric acid adsorption is higher, but at low concentrations in the commercial sample, the removal of ibuprofen is favored.

The study of the influence of water hardness in the adsorption of the commercial sample, clofibric acid showed a significant interference of the ions Ca^{2+} and Mg^{2+} in the adsorption process, increased the efficiency and decreasing the rate of removal.

In the analysis of various isotherms were applied different equations by non-linear adjustments. Error functions were evaluated in order to standardize the degrees of freedom, allowing comparing the results obtained by the models.

Key-words: Activated Carbons, Ibuprofen, Clofibric Acid, Liquid Phase Adsorption, Water Hardness, Water Treatment, Equations Adjustments

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Ibuprofeno	4
1.2.	Ácido Clofíbrico.....	5
1.3.	Sistemas de tratamento de águas	8
1.4.	Adsorção de contaminantes em fase líquida por carvão activado	11
1.5.	Efeito da dureza da água na adsorção de contaminantes por carvão activado	14
2.	Estudos de adsorção de ibuprofeno e de ácido clofíbrico em carvões activados	17
2.1.	Cinéticas de adsorção	17
2.1.1.	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	18
2.1.2.	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	19
2.2.	Isotérmicas de adsorção	19
2.2.1.	Isotérmica de Langmuir	23
2.2.2.	Isotérmica de Freundlich	24
2.2.3.	Isotérmica de Redlich-Peterson.....	25
2.2.4.	Isotérmica de Temkin.....	26
2.2.5.	Isotérmica de Toth.....	26
2.2.6.	Isotérmica Dubinin-Astakhov (DA).....	26
3.	Objectivos	29
4.	Parte Experimental	31
4.1.	Ibuprofeno e ácido clofíbrico	31
4.2.	Quantificação do ibuprofeno e ácido clofíbrico.	33
4.3.	Carvões activados.....	34
4.4.	Estudos cinéticos.....	34
4.5.	Isotérmicas de adsorção	34
4.6.	Influência da dureza da água no processo de adsorção	35
4.6.1.	Determinação da solubilidade	35
5.	Resultados e Discussão	37

5.1.	Características dos carvões activados.....	37
5.2.	Adsorção de ibuprofeno	39
5.2.1.	Estudo das cinéticas de remoção de ibuprofeno.....	39
5.2.2.	Estudo das isotérmicas de adsorção de ibuprofeno	43
5.3.	Adsorção de ácido clofíbrico.....	53
5.3.1.	Estudo das cinéticas de remoção de ácido clofíbrico	53
5.3.2.	Estudo das isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico	55
5.4.	Influência da dureza da água no processo de adsorção do ácido clofíbrico	61
5.4.1.	Estudo da cinética de adsorção de ácido clofíbrico para diferentes durezas de água	61
5.4.2.	Estudo das isotérmicas para diferentes durezas de águas.....	64
6.	Conclusões	69
7.	Perspectivas de trabalho futuro	71
8.	Bibliografia	73
9.	Anexos.....	79
9.1.	Preparação das águas sintéticas.....	79
9.2.	Tabelas dos ensaios de adsorção em fase líquida.....	80
9.2.1.	Adsorção de ibuprofeno	80
9.2.1.1.	Cinéticas de adsorção	80
9.2.1.2.	Isotérmicas de adsorção.....	81
9.2.2.	Adsorção de ácido clofíbrico em água mili-Q.....	81
9.2.2.1.	Cinéticas de adsorção	81
9.2.2.2.	Isotérmicas de adsorção.....	82
9.2.3.	Estudo do efeito da dureza da água na adsorção de ácido clofíbrico pelo carvão activado CP	82
9.2.3.1.	Cinéticas de adsorção	82
9.2.3.2.	Isotérmicas de adsorção.....	83
9.3.	Rectas de calibração para a determinação da quantidade de analito por espectrofotometria UV-vis.	83

9.3.1.	Ibuprofeno	83
9.3.2.	Ácido Clofíbrico.....	84
9.3.2.1.	Água mili-Q, 0 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃	84
9.3.2.2.	Água moderadamente dura, 80 mg L ⁻¹ de CaCO ₃	85
9.3.2.3.	Água dura, 200 mg L ⁻¹ de CaCO ₃	86
9.4.	Análise ICP-MS	87
9.5.	Comunicações aceites para a apresentação em painel na <i>Annual World Conference on Carbon 2012</i> na Cracóvia, Polónia.	88

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema representativo das possíveis fontes e caminhos para a presença de resíduos farmacêuticos no meio ambiente aquático (adaptado de (Thomas, 2002))	2
Figura 2 - Estrutura molecular do ibuprofeno.	4
Figura 3 - Estrutura molecular do ácido clofíbrico.	5
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão activado.	11
Figura 5 - Os seis tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido de acordo com a classificação IUPAC de 1985 (adaptada de Sing, Everett et al. (1985))	20
Figura 6 - Os tipos mais comuns de isotérmicas de adsorção encontrados no sistema solução aquosa-carvão activado (adaptado de(Moreno-Castilla, 2004)).....	23
Figura 7 - Principais características físico-químicas do ibuprofeno ácido e o sal sódico de ibuprofeno (Sigma-Aldrich; Cho, Huang et al., 2011).	31
Figura 8 - Arranjo dos átomos do ibuprofeno no espaço apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelização molecular realizada com o Gaussian 03 usando o método semi-empírico PM3 (Mestre, Pires et al., 2007).	32
Figura 9 - Diagrama de especiação do ácido clofíbrico (Whiteside, Hilal et al., 2006).	33
Figura 10 – Arranjo dos átomos do ácido clofíbrico no espaço apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelização molecular realizada com o Gaussian 03 usando o método semi-empírico PM3.....	33
Figura 11 - Isotérmicas de adsorção de N ₂ a -196 °C nos carvões activados. Os símbolos vazios e cheios representam, respectivamente, os pontos de adsorção e desadsorção (Mestre, 2009; Mestre, Bexiga et al., 2011; Proença, 2011).	37
Figura 12 – Distribuição do tamanho de microporos dos carvões activados, obtida de acordo com o método descrito por Pinto, Mestre et al. (2010), aplicado às isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 0 °C.	38
Figura 13 - Resultados cinéticos da adsorção de ibuprofeno a 30°C (6 mg de carvão activado / 9 ml solução [ibuprofeno] = 120 mg L ⁻¹	39
Figura 14 – Eficiência de remoção do ibuprofeno versus volume de supermicroporos.....	40
Figura 15 - Esquema representativo das cargas do ibuprofeno e dos carvões activados utilizados na adsorção do ibuprofeno.	41

Figura 16 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha sólida). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.	43
Figura 17 - Capacidade de adsorção do ibuprofeno na monocamada versus o volume de supermicroporos.....	46
Figura 18 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Redlich-Peterson (linha sólida).	49
Figura 19 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir aplicado na sua forma não linear (linha contínua) e linear, a partir da equação da Langmuir I (linha tracejada). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.....	51
Figura 20 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich aplicado na sua forma não linear (linha contínua) e linear (linha tracejada). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.	52
Figura 21 - Resultados cinéticos da adsorção de ácido clofíbrico a 30°C (6 mg de carvão activado / 9 ml solução [ácido clofíbrico] = 120 mg L ⁻¹	53
Figura 22 - Comparação da eficiência de remoção na adsorção do ibuprofeno e ácido clofíbrico no carvão activado CP e CAC.....	55
Figura 23 - Isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico para os carvões activados CAC e CP, a 30 °C. Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro. Apresenta-se também os modelos que permitiram, obter os melhores ajustes (linha sólida) para cada isotérmica: Freundlich (CAC) e DA (CP).....	56
Figura 24 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno (símbolos cheios) e ácido clofíbrico (símbolos vazios) para os carvões activados CAC e CP a 30 °C apresentando o melhor ajuste dos dados experimentais. A equação de Redlich-Peterson no caso do ibuprofeno, quer com o carvão CAC quer com o CP e quanto ao ácido clofíbrico o melhor ajuste foi da equação de Dubinin-Astakhov no caso do carvão CP e Freundlich no caso do carvão CAC.....	60
Figura 25 – Esquema representativo das cargas do ibuprofeno e ácido clofíbrico e dos carvões activados utilizados na adsorção destes.....	60
Figura 26 - Resultados cinéticos da adsorção de ácido clofíbrico a 30 °C em águas de diferentes durezas (6 mg de carvão activado (CP) / 9 ml solução [ácido clofíbrico] = 120 mg L ⁻¹).	61

Figura 27 - Isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico pelo carvão activado CP, a 30 °C. Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.....	64
Figura 28 - Recta de calibração para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução.....	83
Figura 29 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q.	84
Figura 30 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q.	84
Figura 31 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L ⁻¹ CaCO ₃	85
Figura 32 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L ⁻¹ CaCO ₃	85
Figura 33 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 200 mg L ⁻¹ CaCO ₃	86
Figura 34 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 200 mg L ⁻¹ CaCO ₃	86

Índice de tabelas

Tabela 1 - Consumo <i>per capita</i> em (mg.cap ⁻¹ .ano ⁻¹) de PPCPs (adaptado de Carballa, Omil et al. (2008)). A negrito é indicado o composto farmacêutico mais consumido em cada país.	3
Tabela 2 - Valores de concentração de ácido clofíbrico detectado em diversos estudos no meio ambiente, compilados por Schulman, Sargent et al. (2002).	6
Tabela 3 - Resultados do estudo ecotoxicológico do ácido clofíbrico (Henschel, Wenzel et al., 1997).	7
Tabela 4 - Valores experimentais obtidos com bactéria, rotífero, cladóceros e peixes submetidos a ácido clofíbrico (Ferrari, Paxeus et al., 2003).	8
Tabela 5 - Processos de tratamento de água de acordo com o nível de tratamento (adaptado de Helmer, Hespanhol et al. (1997)).	9
Tabela 6 - Graus de dureza da água (adaptado de Weiner (2000))	14
Tabela 7 - Massas necessárias para a preparação das águas sintéticas utilizadas neste trabalho.	35
Tabela 8 - Propriedades texturais dos carvões activados estudados e valores de pH no ponto de carga zero.	38
Tabela 9 - Coeficientes de correlação dos ajustes até o tempo de 6 horas, à equação cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para a adsorção nos carvões activados estudados...	39
Tabela 10 - Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção ibuprofeno para as amostras de carvões estudados. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são respectivamente, a quantidade de ibuprofeno adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio, ambas calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.	40
Tabela 11 - Análise elementar dos carvões activados em estudo.	42
Tabela 12 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados, coeficientes de correlação das regressões lineares, R^2 , e análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 . Os valores a negrito representam os melhores ajustes para cada carvão.	45
Tabela 13 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin obtidos pelo ajuste não linear para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados, coeficientes de determinação ajustados (R^2), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, $\chi^2_{reduzido}$	48

Tabela 14 - Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson e os seus respectivos erros percentuais obtidos na sua forma não linear para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados.	50
Tabela 15 - Coeficientes de correlação dos ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para a adsorção nos dois carvões activados estudados.	53
Tabela 16 - Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do ácido clofíbrico para as duas amostras de carvões estudados. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são respectivamente, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida e a que permanece em solução no equilíbrio, ambas calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.	54
Tabela 17 - Relação da eficiência de remoção do ácido clofíbrico com o volume de supermicroporos.	54
Tabela 18 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, DA, obtidos na sua forma não linear para a adsorção de ácido clofíbrico a 30°C para as duas amostras de carvões estudados, coeficientes de determinação ajustados ($R^2_{Ajustado}$), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{Reduzido}$).	58
Tabela 19 - Tipos de água usadas como solvente e siglas como serão referidas ao longo do presente trabalho.	61
Tabela 20 - Coeficientes de correlação dos ajustes das equações cinéticas de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, para a adsorção de ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza no carvão CP.	62
Tabela 21 - Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza no carvão activado CP. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são calculadas respectivamente, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida e a que permanece em solução no equilíbrio, ambas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.	62
Tabela 22 - Solubilidade do ácido clofíbrico em água com diferentes graus de dureza.	63
Tabela 23 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, Dubinin-Astakhov obtidos pelo ajuste não linear para a adsorção de ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza a 30°C no carvão activado CP, coeficientes de determinação ajustados (R^2), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o o qui-quadrado reduzido, $\chi^2_{reduzido}$	66

Tabela 24 - Análise do erro associado a cada parâmetro obtido na aplicação da equação de Toth, de Redlich-Peterson e de Langmuir aos dados experimentais da isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico na água moderadamente dura.	67
Tabela 25 - Análise do erro associado a cada parâmetro obtido na aplicação da equação de Freundlich aos dados experimentais da isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico na água dura.	67
Tabela 26 - Dados das cinéticas de adsorção de ibuprofeno respectivamente no carvão CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm.	80
Tabela 27 – Continuação dos dados das cinéticas de adsorção de ibuprofeno respectivamente no carvão CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm. ..	80
Tabela 28 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ibuprofeno respectivamente para o CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C.	81
Tabela 29 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico respectivamente no carvão CP e CAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm e pH à volta de 3.	81
Tabela 30 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para o CP e CAC a 30°C e pH à volta de 3.	82
Tabela 31 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico para diferentes graus de dureza de água a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm. Com pH=3 para 0 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃ , pH=2,8 para 80 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃ e pH=2,6 para 200 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃	82
Tabela 32 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico para diferentes graus de dureza de água a 30°C. Com pH à volta de 3 para 0 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃ , pH à volta de 2,9 para 80 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃ e pH à volta de 2,7 para 200 mg.L ⁻¹ de CaCO ₃	83
Tabela 33 – Concentração dos iões Ca ²⁺ e Mg ²⁺ obtidas pela análise ICP-MS das diferentes amostras utilizadas no estudo da influência destes iões na adsorção do ácido clofíbrico.	87

Glossário de abreviaturas

WHO	<i>World Health Organization</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do acrónimo inglês para <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
DA	Dubinin-Astakhov
BET	Brunauer, Emmet e Teller
PPCP	Compostos Farmacêuticos e de Higiene e Cuidado Pessoal (do acrónimo inglês para <i>Pharmaceutical and Personal Care Products</i>)
ppm	partes por milhão
ppbs	partes por bilião
ppts	partes por trilião
PZC	Ponto de Carga Zero (do acrónimo inglês para <i>Point of Zero Charge</i>)
CAC	<i>Chemical Abstracts Service</i>
IBU	Ibuprofeno
EC ₅₀	Concentração efectiva em 50% (do acrónimo inglês para <i>effective concentration</i>)
NOEC	Concentração para a qual não se observaram efeitos (do acrónimo inglês para <i>no observed effect concentration</i>)
LOEC	Menor concentração para a qual se observaram efeitos (do acrónimo inglês para <i>lowest observed effect concentration</i>)
LOD	Limite de Detecção (do acrónimo inglês para <i>Limit of Detection</i>)
CP	Carvão activado obtido a partir da casca de coco
SAC	Carvão activado obtido a partir do Sisal
CAC	Carvão activado obtido a partir da cortiça
CFAC	Carvão activado obtido a partir da borra de café
ICP	Plasma Acoplado Indutivamente (do acrónimo inglês para <i>Inductively coupled plasma</i>)
W	Água mili-Q
W80	Água sintética com dureza de 80 mg L ⁻¹ de equivalentes de CaCO ₃
W200	Água sintética com dureza de 200 mg L ⁻¹ de equivalentes de CaCO ₃

Glossário de símbolos

q_t	Quantidade de soluto adsorvido no tempo t por massa de adsorvente
t	Tempo
C_0	Concentração inicial de soluto
C_t	Concentração de soluto no tempo t
V	Volume da solução de adsorvível
W	Massa de carvão seco
k_{p1}	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k_{p2}	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
q_e	Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente
h	Velocidade de adsorção inicial obtida pela equação cinética de pseudo-segunda ordem
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida obtido pela equação cinética de pseudo-segunda ordem
n^{ads}	Quantidade adsorvida à pressão p
p/p^0	Pressão relativa do adsorativo à temperatura a que o ensaio é realizado
T	Temperatura
p^0	Pressão de saturação do adsorativo à temperatura a que o ensaio é realizado
q_m	Capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente
K_L	Constante de Langmuir
C_e	Concentração de equilíbrio na solução
ΔH	Variação da entalpia
K_F	Constante de Freundlich
n_F	Expoente de Freundlich
K_R	Constante da isotérmica de Redlich-Peterson
a_R	Constante da isotérmica de Redlich-Peterson
b_R	Expoente de Redlich-Peterson
b	Constante de Temkin
a	Constante da isotérmica de Temkin
k_1	Constante da isotérmica de Toth

k_2	Constante de Toth
n_T	Expoente de Toth
w^{ads}	Volume adsorvido à temperatura T
w_0	Espaço total de adsorção nos microporos
A	Potencial de adsorção da equação DA
n_{DA}	Parâmetro da equação DA
E	Energia característica de adsorção
β	Expoente da isotérmica de Redlich-Peterson
N_a	Quantidade adsorvida
N_{am}	Capacidade de adsorção na monocamada
A_S	Potencial termodinâmico
E_S	Energia característica de adsorção obtida pela equação DA
C^*	Concentração de saturação da espécie adsorvida
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda correspondente a máxima absorvância
m	Massa do composto
A_{BET}	Área superficial específica determinada pelo método BET, área superficial aparente ou área BET
V_{total}	Volume poroso total (volume adsorvido a $p/p^0 = 0,95$)
V_{meso}	Volume mesoporoso
$V_{\alpha \text{ total}}$	Volume total de microporos estimado pelo método α_s
$V_{\alpha \text{ ultra}}$	Volume de ultramicroporos estimado pelo método α_s
$V_{\alpha \text{ super}}$	Volume de supermicroporos estimado pelo método α_s
$W_{0 \text{ N}_2}$	Volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de N ₂ a – 196 °C
$W_{0 \text{ CO}_2}$	Volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de CO ₂ a 0 °C
pH_{PZC}	pH no ponto de carga zero
R^2	Coefficiente de correlação
$q_{\text{e,calc}}$	A quantidade de soluto adsorvida, calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem
$C_{\text{e,calc}}$	Concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem
re	Eficiência de remoção

C/C_0	Concentração relativa de soluto em solução
χ^2	Análise não-linear do teste qui-quadrado
χ^2_{Reduzido}	Análise não-linear do teste qui-quadrado reduzido
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	Coeficiente de determinação ajustado

1. Introdução

O aumento populacional, e consequentemente o aumento das actividades industriais, que se verificou nas últimas décadas tem contribuído de forma significativa para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que respeita às águas superficiais e subterrâneas. Como consequência, a legislação tornou-se cada vez mais restrita, e a fiscalização mais rígida, tendo resultado numa enorme expansão e modernização das estações de tratamento de águas residuais nos países industrializados (Helmer, Hespanhol et al., 1997).

Por outro lado, o desenvolvimento das técnicas analíticas para análise de águas que se verificou nos últimos anos permitiu alertar para a presença de novos contaminantes potencialmente perigosos, denominados globalmente como contaminantes emergentes. Como resultado, os estudos revelaram a presença de, entre outros, aditivos de gasolina, produtos de desinfecção, retardantes de chama, surfactantes e metabolitos de surfactantes, anti-sépticos, compostos farmacêuticos como antibióticos, antidepressivos, compostos esteróides, medicamentos para tratamento de cancro, analgésicos, tranquilizantes, e compostos para redução de colesterol (Barcelo, 2003; Diamond, Latimer et al., 2011). Os contaminantes emergentes, são actualmente alvo de estudos prioritários nos principais organismos dedicados à protecção da saúde pública e meio ambiental, tais como a *World Health Organization* (WHO), a *Environmental Protection Agency* (EPA) e a Comissão Europeia, pois sabe-se ainda muito pouco acerca do impacto destes contaminantes no meio ambiente (Cunningham, Buzby et al., 2006).

Entre os contaminantes emergentes, dar-se-á maior relevância aos compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal, os denominados PPCPs (do acrónimo inglês para *Pharmaceutical and Personal Care Products*), visto que neste trabalho se procedeu ao estudo detalhado da adsorção em carvões activados de dois compostos deste grupo, nomeadamente o ibuprofeno e o ácido clofíbrico. Na figura 1 é apresentado um esquema com um resumo das possíveis fontes e caminhos para a presença de resíduos de PPCPs no meio ambiente (Thomas, 2002).

A importância dos estudos centrados na problemática da detecção e remoção de PPCPs nas águas foi evidenciada no estudo de revisão realizado por Daughton e Ternes (1999) onde se mostrou que a quantidade de compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal que entram anualmente no meio ambiente é aproximadamente igual à quantidade de pesticidas utilizados em cada ano.

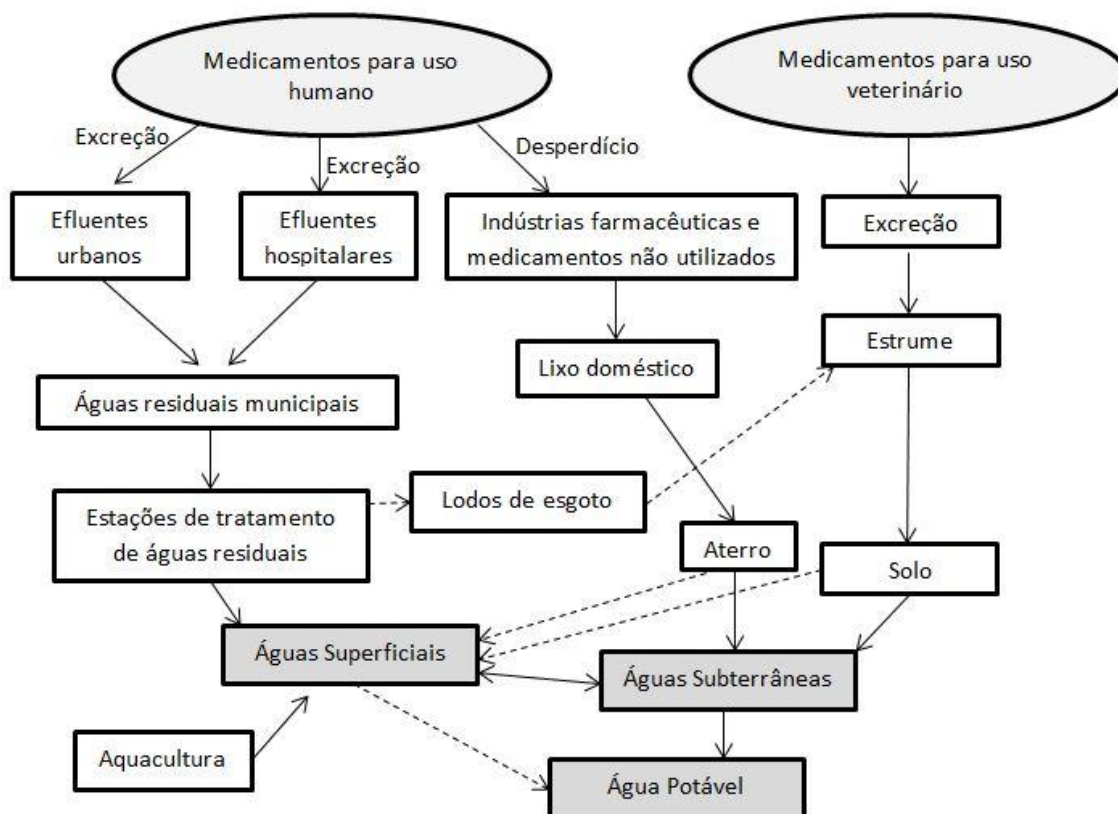


Figura 1 - Esquema representativo das possíveis fontes e caminhos para a presença de resíduos farmacêuticos no meio ambiente aquático (adaptado de (Thomas, 2002))

A indústria farmacêutica, os hospitais e as clínicas são obviamente fontes desta nova classe de poluição aquática, porém, uma contribuição significativa advém das águas residuais urbanas. As pessoas, muitas vezes eliminam medicamentos não utilizados pelo sistema sanitário, além de que, a urina e outros excrementos contêm vários medicamentos metabolizados de forma incompleta. Estes compostos podem passar intactos pelos sistemas de tratamento de águas convencionais, daí serem encontrados em rios, lagos, mares e até mesmo nos aquíferos. Além disso, os produtos farmacêuticos não consumidos são muitas vezes descartados, acabando directamente no lixo, terminando em aterros sanitários, o que representa uma ameaça para as águas subterrâneas.

As actividades agrícolas e de criação animal também contribuem para a contaminação emergente, os animais são uma fonte de entrada dos produtos farmacêuticos no meio ambiente, através da ingestão de hormonas, antibióticos e outros medicamentos veterinários. Em consequência, o estrume dos animais acaba por conter vestígios de produtos farmacêuticos. Este, quando utilizado como adubo é um outro meio de contaminação pois quando ocorre lixiviação do solo com a chuva, estes contaminantes atingem os rios e podem mesmo chegar às águas subterrâneas.

Além dos produtos farmacêuticos, todos os compostos relacionados com a higiene pessoal também têm aparecido em estudos de monitorização da poluição aquática. Geralmente esses

produtos são ingredientes activos ou conservantes usados em cosméticos, produtos de higiene ou perfumes. Por exemplo, certas fragrâncias usadas em muitos cosméticos, detergentes, produtos de higiene e outros produtos de cuidados pessoais, têm suscitado preocupação entre a comunidade científica devido à sua persistência e possíveis impactos ambientais adversos. Alguns países tomaram já medidas para proibir a utilização de alguns dos compostos desta classe (Daughton e Ternes, 1999). Entre outros contaminantes, surgem por exemplo, ingredientes dos protectores solares, que têm sido detectados em lagos e peixes.

A tabela 1 mostra o consumo anual *per capita* em (mg cap⁻¹ ano⁻¹) de PPCPs seleccionados em diversos países (Carballa, Omil et al., 2008).

Tabela 1 - Consumo *per capita* em (mg.cap⁻¹.ano⁻¹) de PPCPs (adaptado de Carballa, Omil et al. (2008)). A negrito é indicado o composto farmacêutico mais consumido em cada país.

PPCP	Austrália (1998)	Áustria (1997)	Finlândia (1999)	França (1998)	Alemanha (2001)	Polónia (2000)	Espanha (2003)	Suécia (2005)	Suíça (2000)
Carbamazepina	506.3	791.8	1019.2	601.7	946.6	1071.5	463.0	820.2	556.8
Diazepam	371.7	15.6	38.5	6.8	5.3	12.9	20.8	19.8	5.5
Citalopram	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37.0	n.d.	n.d.
Oxazepam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	n.d.
Fluoxetina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	97.2	n.d.	n.d.
Ibuprofeno	720.6	837.0	11610.0	2841.0	1553.4	1517.5	6391.2	7864.3	2152.6
Naproxeno	1159.9	n.d.	n.d.	646.2	n.d.	n.d.	986.1	n.d.	n.d.
Diclofenaco	222.8	767.9	153.8	254.7	594.7	540.9	747.7	375.9	532.5
Bezafibrato	n.d.	559.3	115.4	589.7	315.5	21.4	92.6	66.7	215.6
Iopromida	n.d.	673.3	n.d.	1254.7	1577.7	261.7	463.0	n.d.	1506.8
Sulfametoxazole	n.d.	120.4	n.d.	382.9	571.4	828.7	294.0	160.4	352.3
Roxitromicina	190.1	47.5	76.9	159.0	75.2	53.0	9.3	1.6	20.4
Eritromicina	556.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	187.5	n.d.	n.d.
Trimetoprim	136.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	85.6	n.d.	n.d.
Metoprolol	313.5	n.d.	n.d.	n.d.	631.1	n.d.	53.2	n.d.	n.d.
Sotalol	106.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16.2	n.d.	n.d.
Etinilestradiol	n.d.	0.50	0.02	n.d.	0.58	0.21	0.30	0.11	0.55

n.d. – Não detectado

Como esperado, o consumo mundial de compostos activos varia fortemente de país para país, porém, é de se notar que o anti-inflamatório ibuprofeno, representado em negrito na tabela 1, é quase sempre o que apresenta o maior consumo *per capita* de entre todos os PPCPs estudados.

1.1. Ibuprofeno

O ibuprofeno (figura 2) é um medicamento anti-inflamatório não-esteróide derivado do ácido propiônico. O seu efeito terapêutico funciona através da redução de hormonas que causam inflamação e dor. O ibuprofeno é utilizado na terapêutica de dores brandas e moderadas e em condições inflamatórias tais como dor de cabeça e enxaqueca, dor pós-operatória, dor de dentes, cólica menstrual, desordens musculoesqueléticas e articulares, espondilite anquilosa, osteoartrite e artrite reumatóide. É um dos medicamentos mais consumidos no mundo como se pode aliás, verificar pelos resultados apresentados previamente na tabela 1. A título de exemplo pode referir-se que no Reino Unido é um dos cinco medicamentos mais consumido, tendo uma produção anual de várias quilatoneladas (Sebastine e Wakeman, 2003).

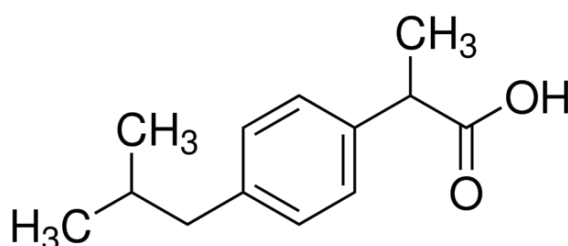


Figura 2 - Estrutura molecular do ibuprofeno.

Apesar de existirem diferentes sais, ésteres e complexos, o ibuprofeno é normalmente administrado como uma mistura racémica de enantiómeros (R) e (S). É conhecido que o isómero biologicamente activo é o (S)-ibuprofeno. O enantiómero (R)-ibuprofeno é inactivo (Davies, 1998; Lednicer, 2008; Liu, Wang et al., 2009), contudo pode ser convertido dentro do organismo humano para a forma activa. No entanto, há estudos que revelam que a forma inactiva do ibuprofeno (enantiómero R) exhibe toxicidade devido ao seu armazenamento no tecido adiposo como um éster de glicerol híbrido, cujo os efeitos a longo prazo não são conhecidos (Williams, Day et al., 1986).

Está bem documentado que sais de ibuprofeno, como o sal sódico de ibuprofeno, é absorvido mais rapidamente que as fórmulas livres de ibuprofeno ácido (Desjardins, Black et al., 2002; Daniels, Reader et al., 2009), tendo sido igualmente demonstrado que quanto mais rápido o ibuprofeno é absorvido, mais rápido os seus efeitos são notados (Black, Max et al., 2002; Desjardins, Black et al., 2002). Isto acontece porque o sal é rapidamente dissolvido no aparelho gastrointestinal, levando a uma rápida absorção. Análises farmacocinéticas mostram que o tempo para alcançar o pico de concentração do sal sódico de ibuprofeno di-hidratado no plasma é de aproximadamente 30-40 minutos (Dewland, Reader et al., 2009), no entanto, para o ibuprofeno ácido são necessárias 1-2 horas (Davies, 1998; Dewland, Reader et al., 2009).

1.2. Ácido Clofíbrico

O ácido clofíbrico (figura 3) é o metabolito e o princípio activo dos reguladores lipídicos clofibrato, etofilina e do etofibrato, e é também considerado um potencial desregulador endócrino, uma vez que interfere com a síntese do colesterol (Stumpf, Ternes et al., 1999; Pfluger e Dietrich, 2001). Estas substâncias, denominadas de antidislipidémicos, actuam de modo a reduzir a quantidade de lípidos, reduzindo a fracção de lipoproteína, bastante rica em triglicéridos.

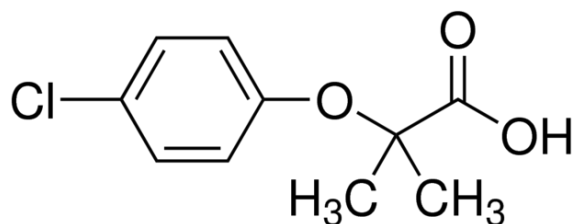


Figura 3 - Estrutura molecular do ácido clofíbrico.

Os reguladores lipídicos clofibrato, etofilina e etofibrato são administrados por via oral e têm uma absorção lenta no intestino, onde se ligam as proteínas (cerca de 92 a 97% conseguem estabelecer ligação). As doses terapêuticas dos reguladores lipídicos são relativamente altas, de 1-2 g / dia e são usados por pacientes por longos períodos de tempo, às vezes ao longo da vida (Buser, Muller et al., 1998). Além do alto consumo, o ácido clofíbrico é altamente resistente à degradação, tendo como consequência um aumento da concentração deste contaminante no meio ambiente.

O ácido clofíbrico foi o primeiro contaminante da classe dos PPCPs detectado no meio ambiente, em 1976 por Hignite e Azarnoff (Runnalls, Hala et al., 2007). Desde então, vários estudos detectaram a sua presença em efluentes provenientes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs) (Buser, Muller et al., 1998; Jones, Voulvoulis et al., 2001; Debska, Kot-Wasik et al., 2004; Zorita, Martensson et al., 2009), mostrando que os processos actualmente utilizados nas estações de tratamento de água não são eficazes para a eliminação de certos PPCPs.

Na tabela 2 apresenta-se uma compilação dos resultados de vários estudos que detectaram e mediram concentrações do ácido clofíbrico no meio ambiente, de acordo com a matriz em que foi encontrado (efluente de esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e águas potáveis). As concentrações em **negrito** representam o nível máximo detectado em cada meio.

Tabela 2 - Valores de concentração de ácido clofíbrico detectado em diversos estudos no meio ambiente, compilados por Schulman, Sargent et al. (2002).

Meio	# de amostras	Concentração detectada (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	País	Ano
Efluentes de esgoto	7	2540- 9740	140	EUA	1997
	NA	Acima de 4550	NA	Alemanha	1997
	NA	ND-2050	250	Alemanha	1977
	NA	ND-1030	NA	Alemanha	1977
	5	420	1	Alemanha	1977
	NA	450, 680	NA	Alemanha	1988
	49	360, 720, 1600*	50	Alemanha	1988
	37	270, 660, 1560*	50	Alemanha	1996
	NA	102	50	Brasil	1999
	18	ND	NA	Canadá	2000
Água superficial	NA	18-222	1-10	Alemanha	1994
	NA	180	5	Alemanha	1996
	NA	ND- 1750	1	Alemanha	1997
	NA	140-180	NA	Alemanha	1997
	NA	ND-300	1	Alemanha	1997
	10	ND	1	Alemanha	1997
	NA	30	NA	Itália	1997
	28	ND-875	NA	Alemanha	1998
	43	66, 210, 550*	10	Alemanha	1998
	NA	ND-9	NA	Suíça	1998
	NA	90	10	Brasil	1999
	NA	ND	1,5	Itália	2000
Água subterrânea	NA	300-1600	NA	EUA	1982
	NA	4000	NA	Alemanha	1997
	17	70- 7300	NA	Alemanha	1997
	3	ND	0,5	Alemanha	1997
	18	~50-2900	NA	Alemanha	1997
Água potável	NA	+	NA	Reino Unido	1981
	NA	165	1-10	Alemanha	1994
	NA	270	1	Alemanha	1996
	25	1, 24, 70*	1	Alemanha	1996
	3	ND	0,5	Alemanha	1997
	NA	ND-170	NA	Alemanha	1997
	NA	ND-5,3	1,5	Itália	2000

* Média, Percentil de 90 no máximo

LOD- Limite de detecção

"+" Identificação positiva, mas concentração não quantificada

ND - Não detectado

NA - Não acessível

Pelos resultados da tabela anterior constata-se que o ácido clofíbrico é detectado em concentrações médias mais elevadas na Alemanha, onde o valor máximo detectado em água potável foi de 270 ng L⁻¹ (Heberer e Stan, 1997). Em consequência da sua detecção e aparecer frequentemente no meio ambiente, houve um crescente interesse da comunidade científica na avaliação da toxicidade do ácido clofíbrico. Actualmente existe uma larga gama de testes ecotoxicológicos com o fim de analisar os efeitos de compostos com actividade biológica sobre certos organismos no meio ambiente. Henschel e colaboradores realizaram em 1977 um dos estudos mais importantes no que diz respeito a testes de ecotoxicidade do ácido clofíbrico (Henschel, Wenzel et al., 1997), sendo os seus resultados apresentados resumidamente na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do estudo ecotoxicológico do ácido clofíbrico (Henschel, Wenzel et al., 1997).

Toxicidade	Teste	Espécie	Tempo de exposição	Técnicas de análise	EC ₅₀ (µg L ⁻¹)
Aguda	Bactérias	<i>V.fischeri</i>	30 min	Luminescência	100000
	Ciliados (protozoários)	<i>T.pyriformis</i>	48 h	Crescimento	175000
	Dafnídeos (crustáceos)	<i>D.magna</i>	48 h	Mobilidade	106000
	Embriões de peixe	<i>D.rerio</i>	48 h	Mobilidade	86000
Crónica	Algas	<i>P.subcapitata</i>	96 h	Crescimento	89000
<i>In Vitro</i>	Células de peixes	Células de BF-2	48 h	citotoxicidade/proliferação	14000

O termo EC₅₀ (*effective concentration 50%*) é definido como a concentração de uma determinada substância tóxica que provoca uma resposta em 50% dos organismos presentes no ensaio. Desta forma, quanto menor for o seu valor mais tóxica é a substância testada para aqueles organismos. Assim, por exemplo, no caso do teste de inibição de luminescência da *V. fischeri*, o valor de EC₅₀ corresponde à concentração que inibe a luminescência de metade dos organismos presentes no ensaio.

Foram realizados quatro testes agudos em bactérias, ciliados (protozoários), dafnídeos (crustáceos) embriões de peixe, um teste crónico em alga, e um teste *in vitro* em células de peixe, demonstrando-se que a dose de ácido clofíbrico tóxica para metade das células de peixe é de 14 mg L⁻¹ (Henschel, Wenzel et al., 1997).

Na tabela 4 apresentam-se os resultados de outro estudo de toxicidade do ácido clofíbrico (Ferrari, Paxeus et al., 2003), que mostra que no caso da *D.magna* os valores de EC₅₀ para a toxicidade aguda são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no estudo de Henschel e colaboradores (1977). No entanto para a *P. subcapitata*, os valores de toxicidade crónica de Ferrari denotam toxicidades a concentrações mais elevadas do que as observadas nos testes realizados por Henschel e colaboradores.

Tabela 4 - Valores experimentais obtidos com bactéria, rotífero, cladóceros e peixes submetidos a ácido clofíbrico (Ferrari, Paxeus et al., 2003).

Toxicidade	Espécie	Tempo de exposição	Resultado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Aguda	<i>Microtox</i>	30 min	EC ₅₀	91827
	<i>D. magna</i>	48 h	EC ₅₀	>200000
	<i>C. dubia</i>	48 h	EC ₅₀	>200000
Crónica	<i>P. subcapitata</i>	96 h	NOEC	75000
			LOEC	150000
	<i>B. calyciflorus</i>	48 h	NOEC	246
			LOEC	740
	<i>C. dubia</i>	7 dias	NOEC	640
			LOEC	2560
	<i>D. rerio</i> (ELS)	10 dias	NOEC	70000
			LOEC	140000

NOEC – *no observed effect concentration* (Concentração para a qual não se observaram efeitos)

LOEC – *lowest observed effect concentration* (Menor concentração para a qual se observaram efeitos)

1.3. Sistemas de tratamento de águas

A preocupação pela qualidade da água, para os seus diversos usos, tem sido cada vez maior nas últimas décadas, consequentemente os processos usados nas estações de tratamento de águas são cada vez mais diversificados. Na actualidade existe uma ampla gama de tecnologias de tratamento de águas, cujos objectivos fundamentais consistem em adequar o tratamento para que o seu consumo não provoque dano algum ao organismo humano, diminuir o impacto ambiental das descargas de efluentes provenientes da agricultura, da indústria e da população em geral e gerar efluentes finais que cumpram os fluxos e concentrações de contaminantes estipulados pela legislação em vigor (Klavarioti, Mantzavinos et al., 2009).

De acordo com a qualidade da água na origem (características físicas, químicas e microbiológicas) é implementado um sistema de tratamento de água com uma série de processos e operações unitárias. A título exemplificativo, na tabela 5 são apresentadas algumas das tecnologias de tratamento de águas agrupadas por fase de tratamento (Helmer, Hespanhol et al., 1997).

Tabela 5 - Processos de tratamento de água de acordo com o nível de tratamento (adaptado de Helmer, Hespanhol et al. (1997)).

Primário	Secundário	Terciário	Avançado
Gradeamento/Filtração	Lamas activado	Nitrificação	Tratamento químico
Remoção de areia, cascalho	Arejamento prolongado	Desnitrificação	Osmose inversa
Sedimentação primária	Lagoa arejada	Precipitação Química	Electrodialise
Remoção de óleo e gorduras	Filtro biológico	Desinfecção	Adsorção com carvão
Equalização do fluxo	Tratamento biológico	Filtração	Troca iónica selectiva
Neutralização do pH	Tratamento anaeróbico	Oxidação Química	Hiperfiltração
Tanque <i>Imhoff</i>	Filtração anaeróbica	Remoção biológica de fósforo	Oxidação
Trituração	Lagoas de estabilização	Aquacultura	Desintoxicação

O desenho de cada uma das operações depende do tipo de água a tratar, das suas características, do volume e da qualidade do efluente desejado, assim como da sua finalidade. As primeiras etapas do tratamento às quais são submetidas as águas residuais, tem uma denominação genérica de pré-tratamento, que inclui uma série de operações físicas como gradeamento (para eliminação das matérias de maior tamanho, remoção de areia e cascalho), sedimentação primária, remoção de óleo e gordura, e equalização do fluxo. Na etapa posterior, denominada de tratamento primário, a água fica em repouso nos tanques de sedimentação de grande área. Durante este processo separam-se as partículas de materiais inorgânicos e orgânicos que devido ao seu tamanho escapam dos tratamentos anteriores. Quando a carga que chega ao tanque de sedimentação é elevada ou a natureza da água a tratar assim o exige, podem acrescentar-se produtos químicos que favoreçam a formação de agregados de maior dimensão e sendo mais eficaz a eliminação da matéria em suspensão nesta etapa. Este último tratamento é obrigatório quando a água a tratar contém metais ou algum composto tóxico podem inibir os processos biológicos de depuração posteriores.

Os sólidos separados, lamas e lodos primários são enviados para a linha de lamas, enquanto que a água chega ao que se considera a etapa mais importante do processo de depuração, que tradicionalmente recebe o nome de tratamento secundário. O funcionamento desta etapa consiste em acelerar o processo biológico que teria lugar na natureza, eliminando a matéria

orgânica com o recurso a microorganismos. O processo mais habitual é o sistema de lamas activadas, que se leva a cabo em bioreactores fortemente arejados (tratamento aeróbico) mantendo a biomassa em suspensão. O objectivo é conseguir uma boa separação da água tratada e da biomassa responsável pela degradação dos contaminantes. Parte da biomassa retorna ao bioreactor enquanto que o excesso é purgado do sistema e submetido a tratamento na linha de lamas.

Os sistemas de tratamento convencionais (primário e secundário) são contudo inadequados para eliminar completamente a grande quantidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas, já que, na sua maioria, não são compostos metabolizados pelos microorganismos como fonte de carbono, podendo, até mesmo, inibir a actividade destes ou produzir bioacumulação na cadeia trófica. Por isso, actualmente são requeridos tratamentos mais efectivos para reduzir o potencial impacto ambiental dos efluentes e cumprir as legislações cada vez mais restritas. Por esta razão, para obter uma depuração eficaz da água, é necessário submete-la a tratamentos terciários, que são mais específicos que os tratamentos primários e secundários. De seguida são apresentados exemplos de tratamentos terciários, alguns já implementados em ETARs, e outros considerados apenas do ponto de vista académico e à escala laboratorial com águas sintéticas:

- Ozonização (Ternes, Meisenheimer et al., 2002)
- Lamas activadas (Amaral, Ginoris et al., 2008)
- Adsorção em carvão activado para eliminação tanto de contaminantes orgânicos (Carvalho, Gomes et al., 2004; Mestre, Pires et al., 2007; Mestre, Pinto et al., 2010; Ruiz, Cabrita et al., 2010) como inorgânicos (Mohan e Singh, 2002; Babel e Kurniawan, 2003).
- Bioreactores de Membrana (Tchobanoglous, Burton et al., 2003)
- Tratamento biológico (Tchobanoglous, Burton et al., 2003)
- Processos de oxidação química, tradicionais (cloro, dióxido de cloro, ozono, etc.) e avançados (ozonização catalítica, processos fotoquímicos, etc.). (Ikehata, Naghashkar et al., 2006; Klavarioti, Mantzavinos et al., 2009)
- Osmose inversa (Tchobanoglous, Burton et al., 2003)

Actualmente a adsorção com carvão activado foi reconhecida pela *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) com uma das melhores tecnologias disponíveis para a eliminação de compostos orgânicos e inorgânicos na água. No tratamento de água, o carvão activado actua como adsorvente e tem o papel de melhorar a cor, o sabor e o cheiro, eliminar contaminantes recalcitrantes como ibuprofeno e ácido clofíbrico, e reduzir a matéria orgânica natural (Environmental Protection Agency, 2001).

1.4. Adsorção de contaminantes em fase líquida por carvão activado

O carvão activado é um material com uma porosidade muito desenvolvida e consequentemente com uma elevada área superficial, podendo mesmo chegar aos $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). Estes sólidos são constituídos na sua maioria por carbono, porém, para além do carbono, possuem heteroátomos como o oxigénio e, num menor grau, hidrogénio, azoto e enxofre, que já podem estar presentes na matéria-prima ou então são adicionados ao carvão activado durante a sua preparação laboratorial. Estes átomos estão ligados à superfície do carvão activado na forma de complexos superficiais ou grupos funcionais, que podem fornecer ao carvão propriedades básicas ou ácidas.

A estrutura porosa dos carvões activados apresenta poros com aberturas de diferentes dimensões que, segundo a classificação da IUPAC (Sing, Everett et al., 1985), são classificados em três grandes grupos:

- Microporos (dimensões inferiores a 2 nm)
- Mesoporos (dimensões entre os 2 e os 50 nm)
- Macroporos (dimensões superiores a 50 nm)

Estes grupos de poros são interligados de acordo com a representação esquemática apresentada na figura 4.

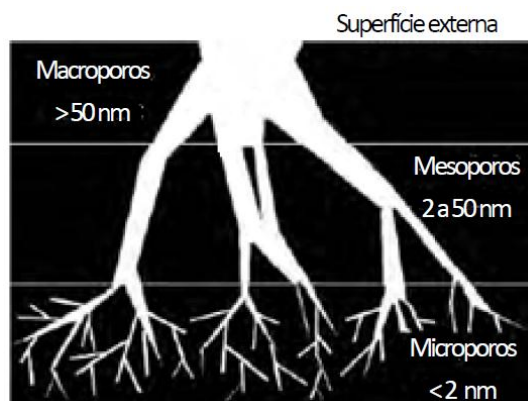


Figura 4 - Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão activado.

Os microporos constituem a parte principal da área interna dos carvões activados, são estes que contribuem maioritariamente para a sua capacidade de adsorção. Os microporos podem ser divididos em dois subgrupos, os ultramicroporos (poros com dimensões inferiores a 0,7 nm) e os supermicroporos (poros com dimensões compreendidas entre 0,7 e 2 nm) (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

Os mesoporos permitem que o adsorvato atinja os microporos, sendo por este motivo designados também por poros de transição. O mecanismo de adsorção observado nos mesoporos é diferente dos microporos, neste caso o adsorvato condensa por capilaridade.

Os macroporos apresentam uma baixa área superficial, e o fenómeno de adsorção por condensação capilar observado nos mesoporos já não é possível, sendo assim, estes atuam apenas como poros transportadores, sendo responsáveis pela velocidade de difusão das moléculas para os meso e microporos.

Nos diferentes processos de adsorção em fase líquida, as moléculas ou átomos (adsorvível) são fixadas (adsorvidas) na superfície do carvão activado (adsorvente) por forças dispersivas ou electrostáticas e/ou ligações químicas. Deste modo, torna-se evidente a importância do conhecimento das propriedades físicas e químicas dos carvões activados para compreender o comportamento dos carvões activados em processos de adsorção.

Uma das aplicações mais importantes destes materiais é como adsorventes de compostos químicos nocivos presentes nas estações de tratamento de água, constituindo um dos meios mais eficazes para a remoção de uma vasta gama de contaminantes das águas residuais industriais e urbanas. O carvão utilizado no tratamento de águas contaminadas pode ser utilizado em pó, ou na forma granular. Existe um número considerável de estudos que utilizam o carvão activado no tratamento de efluentes, sobretudo na adsorção de metais (Babel e Kurniawan, 2003), corantes (Crini, 2006), compostos fenólicos (Ahmaruzzaman, 2008) e desreguladores endócrinos (Chang, Choo et al., 2009). No que diz respeito à remoção de PPCPs por carvões activados, existem ainda relativamente poucos estudos, sendo portanto um tema de investigação bastante actual e pertinente.

Dado os grandes volumes de águas residuais que têm que ser tratadas nas sociedades industrializadas, e uma vez que as regulamentações ambientais são cada vez mais rigorosas, é de extrema importância desenvolver tecnologias de baixo custo para os processos de descontaminação, mantendo a alta eficiência de remoção.

Os carvões activados obtidos a partir de desperdícios da agricultura ou de subprodutos industriais, isto é, resíduos, são boas alternativas a serem utilizadas na tecnologia de adsorção. Neste estudo são utilizados materiais preparados a partir da cortiça, sisal, borras de café e casca de coco.

O processamento da cortiça é um sector industrial de grande importância em Portugal, visto que é o maior produtor e transformador mundial de cortiça. O resíduo mais importante do processamento da cortiça é o "pó de cortiça", um termo usado para cobrir todos os resíduos de cortiça compreendendo impurezas brutas da cortiça, pó, e partículas de cortiça com menores dimensões do que a permitida para granulação (geralmente inferior a 0.5 mm). A produção

anual de pó de cortiça é por volta das 50 000 toneladas, o que corresponde a, em média, 25-30% da cortiça processada (Gil, 1997). Este material tem sido utilizado nos últimos anos como precursor de baixo custo e com baixo impacto ambiental, para preparação de carvão activado. Os carvões obtidos a partir da cortiça têm elevada área superficial específica e bom desempenho quando testados como adsorventes de compostos orgânicos voláteis (Carvalho, Cardoso et al., 2003; Carvalho, Gomes et al., 2004; Carvalho, Mestre et al., 2006), e também quando testados como adsorventes de compostos farmacêuticos em solução aquosa, nomeadamente, de ibuprofeno (Mestre, Pires et al., 2007), de ácido clofíbrico (Mestre, Pinto et al., 2010) e de paracetamol (Mestre, Bexiga et al., 2011).

O sisal é outro resíduo, de origem industrial, que também tem sido utilizado como precursor para a preparação de carvões activados. Os carvões activados obtidos a partir de sisal foram estudados como adsorventes de contaminantes de águas, tendo sido obtidos bons resultados na remoção do paracetamol e ibuprofeno em solução aquosa (Mestre, Bexiga et al., 2011). O sisal (*Agave Sisalana*) é uma planta de origem mexicana, sendo o Brasil o seu maior produtor. É uma das fibras vegetais mais resistentes, e hoje em dia a sua utilização principal é como matéria-prima para a indústria de cordoaria. A fabricação de cordas produz resíduos de sisal que podem ser reciclados para a produção de cordas de pior qualidade, podem ser usados como combustível ou na preparação de fibras de carbono (Chen, Liu et al., 2005).

As borras de café são um resíduo produzido numa quantidade significativa pela sociedade contemporânea, sendo normalmente enviado para aterros sanitários. Contudo, existem já alguns estudos que avaliam as suas potencialidades como precursor para a preparação de carvões activados (Boonamnuyvitaya, Chaiya et al., 2004; Boonamnuyvitaya, Sae-ung et al., 2005; Oliveira, Franca et al., 2008; Badosz, Kante et al., 2012).

A casca de coco é um resíduo actualmente utilizado para a preparação de muitos dos carvões activados disponíveis no mercado para tratamento de águas. Estes materiais podem ser obtidos por activação térmica, como é o caso do carvão comercial que se usou neste estudo para fins comparativos. Os carvões activados preparados a partir de casca de coco já têm sido utilizados como adsorventes em fase líquida para, por exemplo, remoção do ácido clofíbrico (Mestre, Pinto et al., 2010), de metais pesados (Babel e Kurniawan, 2003) e do 4-clorofenol (Kurniawan, Lo et al., 2011).

1.5. Efeito da dureza da água na adsorção de contaminantes por carvão activado

Originalmente, a dureza da água era medida pela capacidade da água em precipitar sabão. Um dos métodos mais antigos na identificação da dureza da água é o simples teste de espuma: se o sabão fizer muita espuma na água, a água é mole, mas se caso contrário, produzir pouca espuma, a água é dura. Uma das principais vantagens em controlar a dureza da água é económica, dado que é necessário menos sabão nas limpezas domésticas e industriais, e reduz-se a formação de incrustações nas tubagens e caldeiras. A quantificação da dureza da água também é crucial no tratamento de água por osmose inversa, sendo muitas vezes necessário um pré tratamento da água, com o objectivo de reduzir a dureza da água e evitar assim a formação de incrustações nas membranas. Por outro lado, uma grande desvantagem da água mole, é que se torna mais corrosiva e agressiva, do que a água dura, isto é, a água mole dissolve mais facilmente iões metálicos nas canalizações.

A dureza da água para consumo humano é geralmente expressa quantitativamente como uma concentração equivalente de carbonato de cálcio, CaCO_3 , no entanto, a dureza é uma propriedade dos catiões Ca^{2+} e Mg^{2+} . É usual definir a dureza total como a soma das concentrações dos iões cálcio e magnésio em mg L^{-1} , ambas expressas como equivalentes de carbonato de cálcio. A dureza da água é normalmente calculada a partir de medições independentes de cálcio e magnésio. As concentrações de iões de cálcio e magnésio são convertidos em concentrações equivalentes de CaCO_3 pela equação 1 (Weiner, 2000).

$$\text{Dureza total (como CaCO}_3\text{)} = 2.497[\text{Ca}^{2+}, \text{mgL}^{-1}] + 4.118[\text{Mg}^{2+}, \text{mgL}^{-1}] \quad \text{Eq.1}$$

O objectivo nas estações de tratamento de água é obter uma água com dureza total cerca de 70-90 mg L^{-1} , a fim de reduzir os custos com compostos químicos e a produção de lamas da precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} . As águas podem ser classificadas de acordo com o seu grau de dureza tal como se apresenta na tabela 6.

Tabela 6 - Graus de dureza da água (adaptado de Weiner (2000))

Grau de dureza	$\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$
Mole	<75
Moderadamente dura	75-120
Dura	120-200
Muito dura	>200

Sabe-se que a dureza da água pode afectar a adsorção de contaminantes pelo carvão activado, isto deve-se ao facto de que a solubilidade do contaminante orgânico depender da concentração

de sais presentes no meio (Breslow e Guo, 1990; Xie, Shiu et al., 1997), dado que quando a concentração dos sais aumenta, pode haver uma diminuição (fenómeno *salting-out*), ou um aumento (fenómeno *salting-in*) na solubilidade do contaminante orgânico. Outro factor que também é afectado pela dureza da água é a força iónica do solvente. Esta força controla as interacções electrostáticas atractivas ou repulsivas entre o adsorvente e adsorvato, podendo ser reduzida quando se adicionam sais (ou seja, quando se altera a dureza da água), produzindo assim um efeito de blindagem da carga superficial.

2. Estudos de adsorção de ibuprofeno e de ácido clofíbrico em carvões activados

2.1. Cinéticas de adsorção

Os adsorventes utilizados neste estudo para a remoção de ibuprofeno e de ácido clofíbrico são sólidos altamente porosos com uma elevada área superficial, o que implica que o processo global de adsorção envolva outras etapas para além da adsorção propriamente dita. No processo global de adsorção podem distinguir-se as seguintes etapas consecutivas:

- Transferência de massa; transporte externo do soluto desde a solução até a superfície das partículas de adsorvente.
- Difusão intra-partícula; difusão desde a superfície externa do adsorvente até os centros activos de adsorção.
- Adsorção; é a fase final, onde as moléculas são finalmente adsorvidas pela superfície dos poros do adsorvente.

O passo de transferência de massa que ocorre na primeira fase do processo global de adsorção pode ser explorado através do cálculo da constante de velocidade da transferência de massa externa (k_s). O seu valor pode ser obtido através do declive da linearização dos instantes iniciais do gráfico de C/C_0 vs tempo. Esta abordagem simples permite estimar a constante de velocidade k_s , que se baseia em modelos de resistência (Walker e Weatherley, 1999).

Do ponto de vista cinético, a etapa de adsorção é a mais rápida de todas as etapas do processo, assumindo-se que o equilíbrio é atingido instantaneamente, de modo que se considera que a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do poro está em equilíbrio com a concentração de soluto em solução. Nestas condições, o transporte externo e/ou a difusão intra-partícula serão os factores limitantes, e consequentemente os responsáveis pela velocidade global do processo de adsorção.

Existem muitos factores que influenciam a capacidade de adsorção, nomeadamente, a concentração inicial do adsorvato, a temperatura a que decorre o processo, o valor do pH da solução, o tamanho de partícula, a quantidade do adsorvente, bem como a natureza do soluto. Contudo um modelo cinético apenas traduz o efeito dos parâmetros observáveis sobre a velocidade geral de adsorção (Ho, 2006).

A velocidade de adsorção do soluto no adsorvente é descrita pela cinética de adsorção, cujo tipo permite prever a velocidade a que cada poluente é removido da solução. O conhecimento da velocidade do processo de adsorção é fundamental para planificar os tratamentos de adsorção.

A quantidade de adsorvato adsorvido é determinada a partir da equação 2:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} V \quad \text{Eq.2}$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t , C_0 é a concentração inicial de adsorvato no tempo t , C_t é a concentração de adsorvato no tempo t , V o volume de solução de adsorvato e W a massa de carvão activado utilizado.

Na bibliografia estão descritos muitos modelos que são utilizados para o estudo da cinética nos processos de adsorção em fase líquida. Alguns destacam-se pela simplicidade e fácil interpretação, como é o caso do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que se descrevem seguidamente.

2.1.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem tem por base a adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido, tendo sido proposto por Lagergren (1898) para a adsorção de ácido oxálico e malónico em carvão. Este modelo é aplicado para um grande número de sistemas sólido-líquido, como iões metálicos, corantes e várias substâncias orgânicas em sistemas aquosos e para vários adsorventes (Ho, 2004).

A equação cinética de pseudo-primeira ordem considera que a força motriz é a diferença entre a concentração do soluto adsorvido no equilíbrio e a concentração do soluto adsorvido num determinado tempo, de modo que a velocidade de adsorção é determinada pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad \text{Eq.3}$$

onde k_{p1} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), q_e e q_t correspondem respectivamente à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t . Ao integrar a equação 3 para as condições limite $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_t$ quando $t=t$ e reorganizando-a de forma linearizada, obtém-se a equação 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{p1}t \quad \text{Eq.4}$$

Assim, representando $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{p1} e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e .

2.1.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto por Ho e McKay (1999). Neste modelo a equação cinética considera que, tal como na equação de Lagergren, a força motriz do processo é proporcional à velocidade total de adsorção, mas neste caso ao quadrado da mesma. A equação cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.5}$$

onde k_{p2} é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_e e q_t correspondem respectivamente à quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t . Ao integrar a equação 5 para as condições limite $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_t$ quando $t=t$ e reorganizando-a de forma linearizada, obtém-se a equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad \text{Eq.6}$$

Assim, representando $\frac{t}{q_t}$ em função de t , obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_{p2} e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e . O produto $k_{p2}q_e^2$ representa a velocidade de adsorção inicial e, neste trabalho, será designado por h . O tempo de meia vida, $t_{1/2}$, ou seja, o tempo necessário para que metade da quantidade de adsorvato que será adsorvido no equilíbrio fique na superfície do adsorvente, é muitas vezes usado para medir a velocidade de adsorção e é determinado pela equação 7:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{p2}q_e} \quad \text{Eq.7}$$

Esta equação é obtida pelo rearranjo da equação 6 considerando $t=t_{1/2}$ quando $q_t=q_e/2$.

2.2. Isotérmicas de adsorção

A adsorção é a acumulação de uma substância numa interface e ocorre com todos os tipos de interfaces: gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução- α -solução- β . O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorvato.

Considerando o caso de adsorção gás-sólido, a isotérmica de adsorção ($n^{\text{ads}} = f(p/p^0)_T$) é obtida quando se representa a variação da extensão da adsorção (n^{ads} em mmol g^{-1}) em função da pressão relativa (p/p^0) do adsorvato a temperatura constante (p^0 é a pressão de saturação do adsorvato). As isotérmicas de adsorção são extremamente úteis, pois permitem obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção. Com o estudo das isotérmicas pode

avaliar-se a capacidade que os adsorventes têm para cada molécula, e identificar os diferentes mecanismos de adsorção, permitindo assim escolher o sólido mais adequado para cada aplicação. Desta forma, é essencial classificar os tipos de isotérmicas mais comuns para os sistemas de adsorção.

Em 1940 Brunauer, Emmett e Teller fizeram uma pesquisa na literatura existente e classificaram as isotérmicas de adsorção gás-sólido em cinco tipos diferentes, que correspondem aos cinco primeiros tipos da figura 5 (Brunauer, Deming et al., 1940). Em 1985 a comissão IUPAC propôs uma modificação para esta classificação, adicionando um sexto tipo de isotérmica aos cinco tipos de isotérmicas já existentes (Sing, Everett et al., 1985). Na figura 5 são representados os seis tipos de isotérmicas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC, sendo o tipo VI a isotérmica adicionada em 1985.

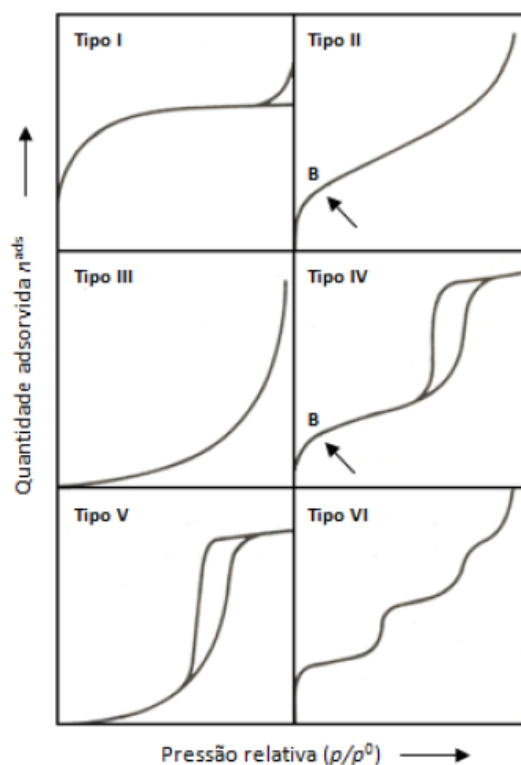


Figura 5 -Os seis tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido de acordo com a classificação IUPAC de 1985 (adaptada de Sing, Everett et al. (1985))

A isotérmica tipo I, isotérmica de Langmuir, é característica de muitos adsorventes sólidos microporosos (larguras de poros abaixo de 2 nm), como é o caso dos carvões activados. A adsorção acontece quimicamente ou fisicamente, estando impedida a adsorção em multicamada, praticamente desde o início, o que justifica o patamar que se estende até à pressão de saturação. Estas isotérmicas são concavas em relação ao eixo das abcissas e os declives da parte inicial da isotérmica ($p/p^0 < 0.05$) são indicativos das dimensões da microporosidade. Com efeito, quanto mais rectangular for a curva, mais estreitos são os microporos. O valor limite de quantidade

adsorvida depende essencialmente do volume dos microporos acessíveis, correspondendo ao completo preenchimento desse volume.

Os tipos II e III são característicos de materiais não porosos onde a interacção superfície-adsorvato é forte (tipo II) ou fraca (tipo III). No tipo II a isotérmica traduz um mecanismo de adsorção em multicamada, sem restrições. O ponto B, assinalado no início da região quase linear, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada. No tipo III a isotérmica já não apresenta o ponto B, porque a adsorção das moléculas, em camadas superiores, se inicia antes da primeira camada estar completamente preenchida. Tal acontece devido ao processo cooperativo de adsorção, isto é, cada molécula já adsorvida ajuda na adsorção das próximas moléculas devido as interacções entre elas.

Os tipos IV e V ocorrem respectivamente para interacções superfície-adsorvato forte e fraca, quando o material é mesoporoso (larguras de poros de 2 a 50 nm) e ocorre condensação capilar. Estas isotérmicas podem apresentar um ciclo de histerese quando o mecanismo de preenchimento dos mesoporos por condensação capilar, difere do mecanismo de desadsorção dos mesmos.

O tipo VI ocorre para alguns materiais com forças superfície-adsorvato relativamente fortes, normalmente quando a temperatura está perto do ponto de fusão do adsorvente, esta isotérmica corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada, em escada. Observa-se em sólidos não porosos, com superfícies muito uniformes. Cada camada é adsorvida numa gama de pressões específica, e graficamente cada patamar observado resulta do preenchimento de uma destas camadas. O processo de adsorção diz-se cooperativo, porque a adsorção em cada camada contribui para a adsorção das camadas seguintes através de interacções laterais das moléculas (Sing, Everett et al., 1985; Balbuena e Gubbins, 1993).

No caso da interface solução-sólido, o processo de adsorção ocorre com o enriquecimento do soluto na superfície do sólido, com consequentemente diminuição da sua concentração em solução. A medida que o soluto é adsorvido pelo sólido, a velocidade de adsorção diminui, até que se atinge um equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e é característico de cada sistema adsorvente/solução. Vários factores afectam a adsorção, tais como a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a força iónica, e o tempo de contacto e a temperatura à qual ocorre adsorção. Denomina-se por isotérmica de adsorção de equilíbrio em fase líquida a representação da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) em função da concentração de soluto em equilíbrio (C_e), quando realizado a temperatura constante.

As principais diferenças entre adsorção gás-sólido e líquido-sólido são as seguintes (Moreno-Castilla, 2004):

- i. A solução é por definição um sistema de mais de um componente, assim, existem pelo menos duas substâncias que se podem adsorver. Para uma solução diluída, a adsorção de um tipo de molécula envolve a substituição de outra. Assim, a adsorção a partir de uma solução é essencialmente um processo de troca, e por isso as moléculas são adsorvidas não só porque são atraídas pelos sólidos, mas também porque a solução pode rejeitá-las. Um exemplo típico é a ligação de moléculas com pouco carácter polar em adsorventes hidrofóbicos nas soluções aquosas, que é uma ligação impulsionada principalmente pela repulsão à água.
- ii. As isotérmicas num sistema líquido-sólido podem evidenciar diferentes mecanismos de adsorção das observadas num sistema gás-sólido. No sistema líquido-sólido têm que se ter em conta as interacções laterais solvente-soluto, solvente-solvente e soluto-soluto.
- iii. Adsorção em multicamada a partir de soluções é menos comum do que quando se trata de adsorção de gases, devido às interacções das forças de blindagem na fase líquida.

As isotérmicas de adsorção em fase líquida são normalmente realizadas para determinar a capacidade dos carvões activados para adsorver uma molécula em particular. Constituem a primeira informação experimental, a qual é usada geralmente como uma ferramenta para diferenciar carvões activados e sendo assim, escolher a melhor opção para uma determinada aplicação. A forma da isotérmica é a primeira ferramenta experimental para diagnosticar a natureza de um fenómeno específico de adsorção, sendo importante classificar os tipos de isotérmicas de acordo com o mecanismo de adsorção.

Existem muitos tipos de isotérmicas de adsorção em fase líquida, mas os que são geralmente encontrados para adsorção em carvões activados são os cinco tipos apresentados na figura 6.

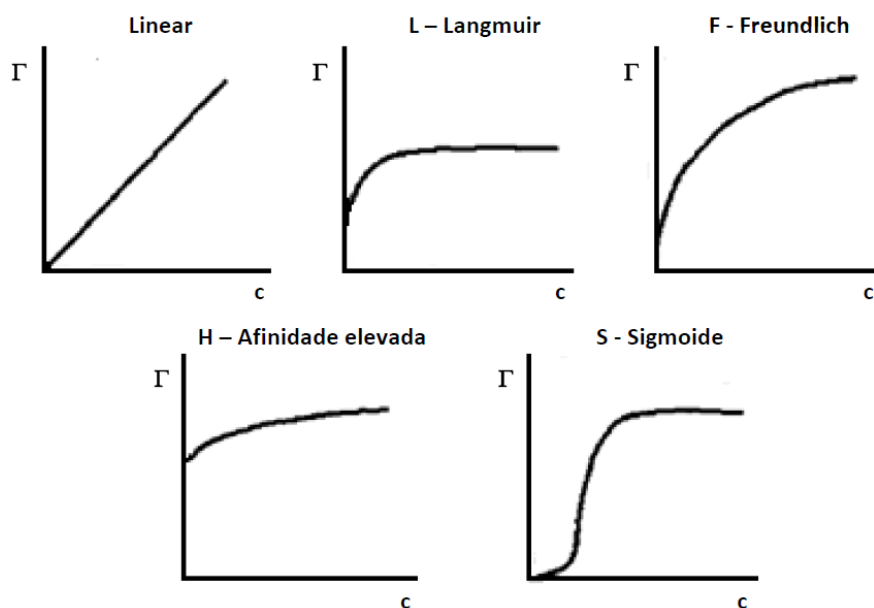


Figura 6 - Os tipos mais comuns de isotérmicas de adsorção encontrados no sistema solução aquosa-carvão activado (adaptado de(Moreno-Castilla, 2004)).

As isotérmicas do tipo linear não são comuns na adsorção de carvões mas são encontrados na parte inicial de todas as isotérmicas em superfícies homogéneas. A isotérmica de Langmuir, tipo L, acontece frequentemente, mesmo quando as premissas da teoria de Langmuir não são completamente satisfeitas. O tipo F, é característico de superfícies heterogéneas, e é provavelmente o tipo mais comum. As isotérmicas do tipo H são caracterizadas por uma inclinação inicial muito acentuada, seguida por um pseudo patamar. A isotérmica do tipo sigmoide é obtida quando existe uma atracção moderada entre o adsorvato e o adsorvente, e ocorre uma forte competição das moléculas de solvente ou de outros adsorvatos pelos centros de adsorção.

Para o estudo das isotérmicas de adsorção obtidas neste trabalho, aplicaram-se seis dos modelos mais utilizados nos sistemas sólido-líquido, o modelo de Langmuir (1918), o modelo de Freundlich (1926), o modelo de Redlich-Peterson (1959), o modelo de Temkin (1940), o modelo de Toth (Jossens, Prausnitz et al., 1978), e o modelo de Dubinin-Astakhov (DA) (1979).

2.2.1. Isotérmica de Langmuir

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir pode estimar-se a capacidade de adsorção em carvões e o tipo de interacções adsorvato-adsorvente. Neste modelo, a atracção entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em forças electrostáticas ou de van der Waals (Langmuir, 1918). O modelo tem como base as seguintes premissas:

- i. A adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente

- ii. Cada molécula ocupa um centro activo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro, e sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes.
- iii. A energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção.

A expressão matemática que representa o modelo de Langmuir é a seguinte:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.8}$$

onde K_L e q_m são respectivamente a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e a capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}) e q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente. A constante de Langmuir K_L está relacionada com a variação da energia livre do processo de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) (Mohan, Singh et al., 2005) e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

As constantes K_L e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da expressão matemática da equação de Langmuir (equação 9):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq.9}$$

Assim, representando $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e , obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_L e q_m .

Esta linearização da equação de Langmuir, que no seguimento será designada por equação de Langmuir I (equação 9) apresenta bons ajustes aos dados experimentais correspondentes a concentrações relativamente altas (Juang, Wu et al., 1996). Uma forma alternativa para a linearização da equação de Langmuir (equação 10), foi sugerida para concentrações relativamente mais baixas, que no seguimento será designada por equação de Langmuir II.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Eq.10}$$

Neste caso, representando $\frac{1}{q_e}$ em função de $\frac{1}{C_e}$, obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_L e q_m .

2.2.2. Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich é empírico e foi proposto para superfícies heterogéneas (Clayton, 1926). A expressão de Freundlich (equação 11) é uma equação exponencial que

assume que com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente.

$$q_e = K_F(C_e)^{1/n_F} \quad \text{Eq.11}$$

onde K_F é o coeficiente de adsorção, relacionado com a capacidade do adsorvente, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução e n_F é a constante do equilíbrio de adsorção. Linearizando a expressão de Freundlich tem-se a equação 12:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad \text{Eq.12}$$

Assim, representando $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_F e n_F .

2.2.3. Isotérmica de Redlich-Peterson

O modelo da isotérmica de Redlich e Peterson (1959) foi proposto empiricamente, designado “a equação de três parâmetros”, o qual pode ser utilizado para representar o processo de adsorção sobre uma larga gama de concentrações.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}} \quad \text{Eq.13}$$

Quando $b_R \leq 1$, para baixas taxas de recobrimento a equação reduz-se a uma isotérmica linear, para a isotérmica de Freundlich à altas concentrações de adsorvato e para a isotérmica de Langmuir quando $b_R = 1$ (Allen, Gan et al., 2003). No entanto, a equação não pode ser linearizada de modo a obter-se os parâmetros da isotérmica K_R , a_R , e b_R . A linearização da equação 13 é dada por:

$$\ln \left[\frac{K_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + b_R \ln C_e \quad \text{Eq.14}$$

Assim, representando $\ln \left[\frac{K_R C_e}{q_e} - 1 \right]$ em função de $\ln C_e$ seria possível determinar os parâmetros da isotérmica, no entanto não é aplicável, visto que a equação apresenta três parâmetros desconhecidos. Sendo assim, sempre que se tentou ajustar o modelo de isotérmica de Redlich-Peterson, aplicou-se a forma não linear, assim como as isotérmicas que se apresentam de seguida.

2.2.4. Isotérmica de Temkin

Em 1940 Temkin e Pyzhev propuseram uma isotérmica de adsorção que considera os efeitos de interações indirectas adsorvato-adsorvato e sugeriram que isso se deve ao facto de que estas interações, ou seja, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada, poderiam diminuir linearmente com a taxa de recobrimento (Temkin e Pyzhev, 1940). A isotérmica de Temkin tem sido utilizada como está representado na equação 15.

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln a \times C_e) \quad \text{Eq.15}$$

Linearizando a equação 15 tem-se:

$$q_e = B \ln a + B \ln C_e \quad \text{Eq.16}$$

onde

$$B = \frac{RT}{b} \quad (J \text{ mol}^{-1})$$

Assim, representando q_e em função de $\ln(C_e)$ obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros a e B . A constante B está relacionada com o calor de adsorção (Allen, Gan et al., 2003).

2.2.5. Isotérmica de Toth

A isotérmica de Toth, equação 17, foi proposta para adsorção em fase gasosa, no entanto tem sido aplicada para adsorção de solutos a partir de soluções aquosa (Jossens, Prausnitz et al., 1978). Resulta da teoria potencial e é aplicável para adsorções heterogéneas. Assume uma distribuição de energia “*quasi-Gaussian*”. A maioria dos centros activos apresenta uma energia de adsorção mais baixa que o pico ou máxima adsorção energética.

$$q_e = \frac{k_1 C_e}{[k_2 + C_e^{n_T}]^{1/n_T}} \quad \text{Eq.17}$$

2.2.6. Isotérmica Dubinin-Astakhov (DA)

A equação de Dubinin-Astakhov (equação 18) foi desenvolvida inicialmente para adsorção em fase gasosa em monocamada (Dubinin, 1979).

$$w^{ads} = w_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E} \right)^{n_{DA}} \right] \quad \text{Eq.18}$$

onde w^{ads} representa o volume adsorvido à temperatura T e à pressão relativa p/p^0 , w_0 é o espaço total de adsorção nos microporos, A é o potencial de adsorção ($A = -RT \ln (p/p^0)$), e n_{DA} e E são parâmetros independentes da temperatura. E é a energia característica de adsorção e pode ser relacionada com a energética do sistema adsorvato/adsorvente, e a propriedades moleculares. O parâmetro n_{DA} tem sido relacionado com a distribuição das dimensões dos microporos do material adsorvente.

A equação de Dubinin-Astakhov tem também sido aplicada com sucesso em vários sistemas de adsorção líquido-sólido usando carvões activados. A equação é aplicada da seguinte forma (Furmaniak, Terzyk et al., 2011):

$$N_a = N_{am} \exp \left[- \left(\frac{A_s}{E_s} \right)^{n_{DA}} \right] \quad \text{Eq.19}$$

Nesta expressão, o potencial de adsorção vapor-sólido ($A = -RT \ln (p/p^0)$), da equação DA (equação 18) é substituído por um novo potencial termodinâmico, ($A_s = -RT \ln (C_{eq}/C^*)$), onde C_{eq} é a concentração de soluto no equilíbrio, à qual corresponde a quantidade adsorvida N_a e C^* a concentração de saturação da espécie adsorvida, e N_{am} representa a capacidade de adsorção na monocamada.

3. Objectivos

O objectivo geral desta tese consistiu na utilização de carvões activados obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos preparados laboratorialmente para a remoção de dois contaminantes emergentes, o ibuprofeno e o ácido clofíbrico. Para fins comparativos ensaiou-se também um carvão activado comercializado para tratamento de águas.

Numa fase inicial avaliou-se a adsorção do sal sódico de ibuprofeno em carvões activados obtidos a partir de resíduos de cortiça, sisal e borras de café, assim como na amostra de carvão comercial, realizando-se estudos cinéticos e de equilíbrio (isotérmicas).

Na segunda parte deste trabalho estudou-se a adsorção de ácido clofíbrico no carvão comercial e na amostra preparada a partir de cortiça de forma a obter dados para comparar a eficiência destes dois carvões para a remoção dos dois compostos alvo deste estudo.

O conhecimento da influência da dureza da água no processo de adsorção de micropoluentes em carvões activados é crucial para uma aplicação mais eficaz destes materiais em sistemas de tratamentos de águas, contudo existem ainda poucos estudos dedicados a esta temática. Relativamente à adsorção do ácido clofíbrico avaliou-se ainda o efeito da dureza da água na adsorção deste composto no carvão activado comercial.

As isotérmicas de adsorção descrevem a interacção dos poluentes com o material adsorvente, desde modo a determinação da equação que melhor se ajusta aos resultados experimentais é essencial para uma compreensão dos mecanismos envolvidos no processo assim como para a obtenção dos parâmetros de adsorção. Deste modo, um objectivo transversal da presente tese consistiu no ajuste de modelos de isotérmicas (com dois e três parâmetros), a fim de avaliar qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Paralelamente, no caso da equação de Langmuir e de Freundlich, também se avaliou a influência do ajuste usando a equação na forma linear ou não linear. A qualidade dos ajustes foi avaliada recorrendo-se à determinação e análise de várias funções de erro.

4. Parte Experimental

4.1. Ibuprofeno e ácido clofíbrico

Neste estudo usaram-se dois contaminantes pertencentes à classe dos PPCPs, sal sódico de ibuprofeno e ácido clofíbrico. No que se refere ao ibuprofeno optou-se por trabalhar com o sal sódico em vez da sua forma ácida, devido ao facto de que este apresenta uma maior solubilidade em água, tal se pode observar na figura 7, onde estão representadas as propriedades físico-químicas destes dois compostos.

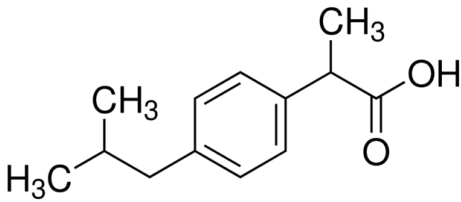
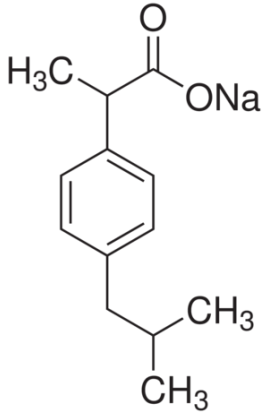
	Ibuprofeno ácido	Sal sódico de ibuprofeno
Estrutura		
Fórmula molecular	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{13}H_{17}O_2Na$
Número CAS	15687-27-1	31121-93-4
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	206.29	228.26
Solubilidade em água (25 °C)	21 $mg\ L^{-1}$	100 $mg\ mL^{-1}$

Figura 7 - Principais características físico-químicas do ibuprofeno ácido e o sal sódico de ibuprofeno (Sigma-Aldrich; Cho, Huang et al., 2011).

O sal sódico de ibuprofeno foi sintetizado pela Sigma-Aldrich com uma pureza de 98%. Todas as soluções de ibuprofeno foram preparadas com água mili-Q, tendo-se trabalhado ao pH de dissolução ($pH \approx 5.4$). As dimensões do ibuprofeno na forma ácida foram estimadas por modelização molecular com o programa Gaussian-03 (Trucks, Frisch et al., 2003) usando para a optimização o método semi-empírico PM3 (Stewart, 1989a; 1989b). As dimensões da molécula para a configuração de menor energia foram estimadas em (em nm) 1.03 (comprimento) x 0.52 (largura) x 0.43 (espessura) (figura 8).

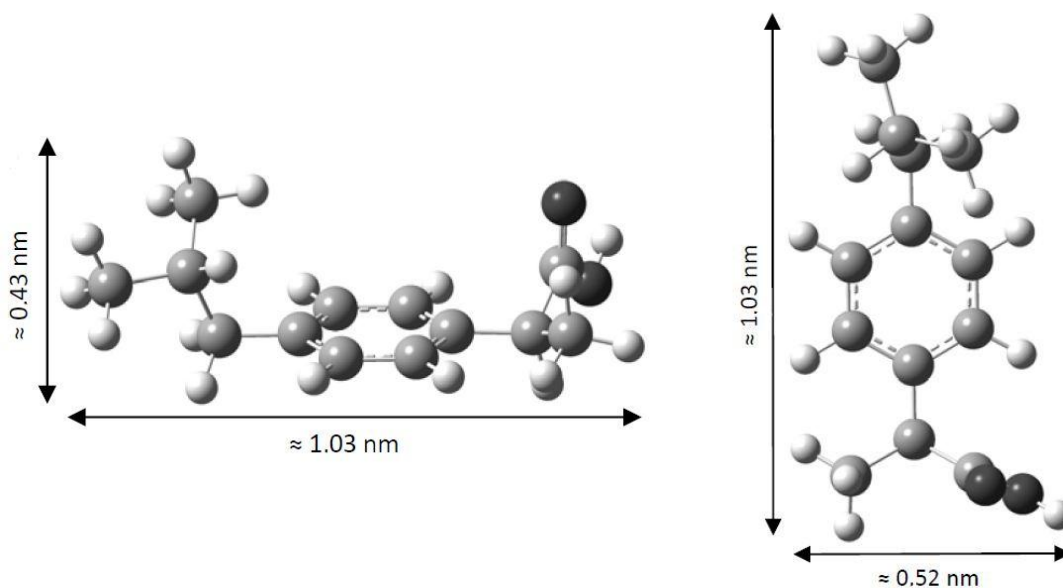


Figura 8 - Arranjo dos átomos do ibuprofeno no espaço apresentando as distâncias interatômicas estimadas de acordo com a modelização molecular realizada com o Gaussian 03 usando o método semi-empírico PM3 (Mestre, Pires et al., 2007).

O ácido clofíbrico, é o nome comum do ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropiónico tendo sido sintetizado pela Alfa Aesar com uma pureza de 98%. Este composto possui uma massa molecular de $214.65 \text{ g mol}^{-1}$ e a sua estrutura molecular foi apresentada anteriormente no tópico 1.2. As soluções foram preparadas com água mili-Q tendo-se trabalhado ao pH de dissolução ($\text{pH} \approx 2.9$), contudo, devido à lenta cinética de dissolução deste composto em água, todas as soluções preparadas foram termostatizadas a 30°C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L) durante uma noite para garantir a solubilização total do ácido clofíbrico.

Para o estudo da influência da dureza da água no processo de adsorção, prepararam-se soluções de ácido clofíbrico na água moderadamente dura ($\text{pH} \approx 2.8$) e na água dura ($\text{pH} \approx 2.6$) com a mesma gama de concentrações (20 a 180 mg L^{-1}).

As dimensões do ácido clofíbrico foram estimadas por modelização molecular com o programa Gaussian-03 (Trucks, Frisch et al., 2003), e embora possam ser consideradas duas espécies (não-dissociada e dissociada) como se pode observar na figura 9, os resultados obtidos para as dimensões moleculares são concordantes, apresentando variações de apenas 0.01 nm. As dimensões da molécula (figura 10) foram estimadas em (em nm) 1.90 (comprimento) x 0.58 (largura) x 0.50 (espessura).

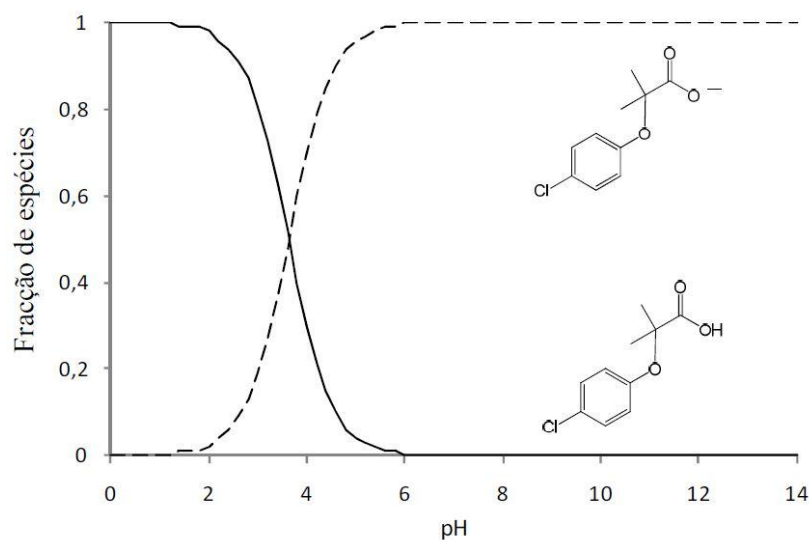


Figura 9 - Diagrama de especiação do ácido clofíbrico (Whiteside, Hilal et al., 2006).

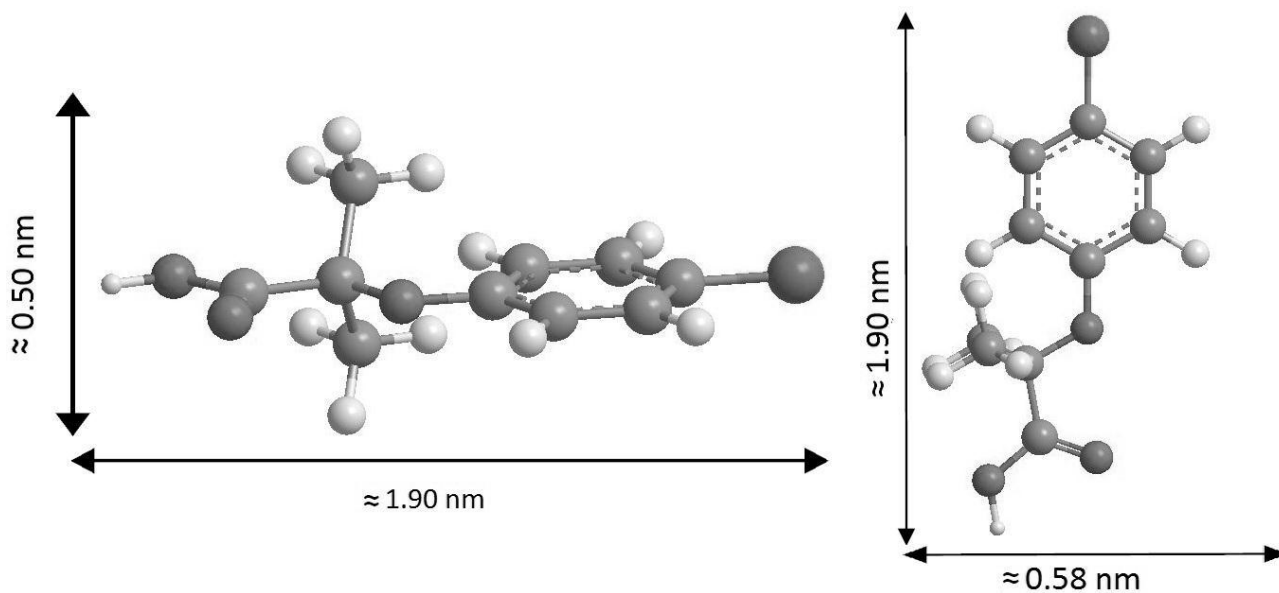


Figura 10 – Arranjo dos átomos do ácido clofíbrico no espaço apresentando as distâncias interatômicas estimadas de acordo com a modelização molecular realizada com o Gaussian 03 usando o método semi-empírico PM3

4.2. Quantificação do ibuprofeno e ácido clofíbrico.

A determinação das concentrações das diferentes soluções foram realizadas por espectrometria UV-vis. As absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de absorvância máxima para o ibuprofeno ($\lambda_{m\acute{a}x} = 212$ nm) e para o ácido clofíbrico monitorizaram-se os comprimentos de onda 228 e 278nm. As rectas de calibração usadas apresentam-se no anexo 9.3.

4.3. Carvões activados

Neste estudo foram utilizados como adsorventes quatro carvões activados, um comercial, e três amostras preparadas a partir de materiais lignocelulosicos no Laboratório de Adsorção e Materiais Adsorventes onde este estudo foi realizado. Os materiais lignocelulósicos usados foram cortiça, sisal e borras de café e o processo de activação usado foi activação química com K_2CO_3 a 700 °C durante uma hora. A preparação e caracterização destes materiais não foram realizadas no âmbito do presente trabalho. Contudo, no sentido de correlacionar os resultados de adsorção em fase líquida com as características dos carvões, as propriedades texturais e a química superficial destes adsorventes serão apresentadas e brevemente discutidas.

O carvão comercial usado foi gentilmente disponibilizado pela Quimitejo e, de acordo com a ficha técnica, foi preparado a partir de casca de coco, sendo este carvão activado denominado por CP. Os carvões preparados a partir da cortiça, sisal e borras de café serão denominados respectivamente por CAC, SAC e CFAC.

4.4. Estudos cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados com 6 mg de carvão activado em 9 mL de solução de 120 mg L⁻¹ de cada contaminante. As suspensões foram agitadas a 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30 °C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L). Recolheram-se várias entre o primeiro minuto e as 24 horas, sendo as soluções aquosas separadas da suspensão com carvão usando um filtro de acetato de celulose com pré-filtro de fibra de vidro (Minisart Plus 0.45 µm CA/GF). A quantidade de contaminante adsorvido foi calculada através da equação 2 (tópico 2.1.). Para todos os sistemas foram realizados ensaios em branco, verificando-se para todos eles que não ocorrem perdas por volatilização ou adsorção nas paredes dos frascos e/ou na barra magnética e/ou nos filtros.

4.5. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção foram obtidas adicionando-se 6 mg de adsorvente a diferentes volumes de solução (entre 9 e 20 mL) de contaminante (ibuprofeno ou ácido clofíbrico) com concentrações entre 20 e 180 mg L⁻¹. As suspensões foram agitadas mecanicamente a 700rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30°C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L) até alcançarem o equilíbrio. Os resultados dos ensaios cinéticos revelaram que após duas horas o equilíbrio havia sido atingido para ambos os compostos, deste modo definiu-se um tempo de equilíbrio de quatro horas para prosseguir os ensaios das isotérmicas de

adsorção. Uma vez alcançado o equilíbrio, procedeu-se de modo idêntico ao descrito no parágrafo anterior de forma a determinar a quantidade adsorvida.

Tanto para o estudo cinético, quanto para as isotérmicas de adsorção, os carvões activados foram secos durante uma noite numa estufa ventilada com temperaturas entre 60 e 100 °C antes de serem utilizados.

4.6. Influência da dureza da água no processo de adsorção

Os estudos do efeito da dureza da água na adsorção de ácido clofíbrico foram realizados com o carvão activado CP. Trabalhou-se com uma água dura, 200 mg L⁻¹ de equivalente de CaCO₃ e outra água moderadamente dura, 80 mg L⁻¹ de equivalente de CaCO₃. De acordo com os estudos de qualidade das águas monitorizadas pela EPAL (Empresa Portuguesa das Águas Livres), as águas das torneiras na região de Lisboa têm durezas entre 40 e 170 mg L⁻¹ de equivalente de CaCO₃, sendo o valor médio de 80 mg L⁻¹ de equivalente de CaCO₃.

Para a preparação das águas sintéticas, foram adicionados cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl₂.H₂O, Sigma-Aldrich, 99%) e cloreto de magnésio anidro (MgCl₂, Sigma-Aldrich, 98%) em água mili-Q. Na preparação das águas sintéticas mantiveram sempre as relações molares de 1.5 para [Ca²⁺]/[Mg²⁺], os cálculos para a preparação destas águas são apresentados no anexo 9.1. Na tabela 7 são apresentadas as massas de cada composto necessária para preparar as águas sintéticas com diferentes grau de dureza.

Tabela 7 - Massas necessárias para a preparação das águas sintéticas utilizadas neste trabalho.

Equivalentes de CaCO ₃	<i>m</i> (CaCl ₂ .H ₂ O) (mg)	<i>m</i> (MgCl ₂) (mg)
80 mg L ⁻¹	70.97	30.47
200 mg L ⁻¹	176.42	76.17

4.6.1. Determinação da solubilidade

A solubilidade de ácido clofíbrico foi determinada para as águas com diferentes graus de dureza. Em todos os casos, as soluções aquosas foram saturadas permanecendo durante 7 dias em agitação continua a 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30 °C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L). Após os 7 dias filtrou-se usando filtros de acetato de celulose com pré-filtro de fibra de vidro (Minisart Plus 0.45 µm CA/GF) e determinou-se a concentração das diferentes soluções aquosas por espectrometria UV-vis, (descrito no capítulo 1.1.2.). Para todos os casos foi necessário fazer diluições para assim poder utilizar as rectas de calibração previamente obtidas (tópico 3.1.2.).

5. Resultados e Discussão

5.1. Características dos carvões activados

Como mencionado anteriormente, a preparação das amostras de carvão activado não faz parte dos objectivos desta tese. Contudo, para interpretação dos resultados obtidos na aplicação destes materiais na remoção de compostos farmacêuticos em fase líquida, são aqui apresentadas e discutidas brevemente os resultados da caracterização textural e os valores de pH no ponto de carga zero dos carvões activados usados. As isotérmicas de adsorção de azoto nos carvões activados obtidos a partir de cortiça, borras de café e sisal (CAC, CFAC e SAC, respectivamente) assim como do carvão comercial (CP) são apresentados na figura 11.

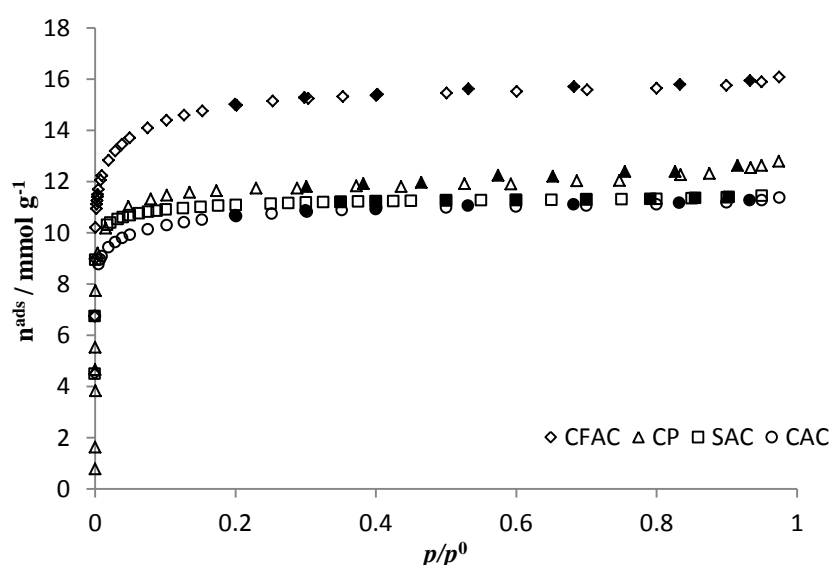


Figura 11 - Isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C nos carvões activados. Os símbolos vazios e cheios representam, respectivamente, os pontos de adsorção e desadsorção (Mestre, 2009; Mestre, Bexiga et al., 2011; Proença, 2011).

Todas as amostras apresentam isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC (Sing, Everett et al., 1985), características de sólidos microporosos. Nenhuma das amostras apresenta ciclo de histerese. Verifica-se que o carvão preparado a partir das borras de café é o que apresenta uma estrutura porosa mais desenvolvida.

Na tabela 8 são apresentados os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N₂ destas amostras, os quais corroboram a análise realizada com base na configuração das isotérmicas. De facto, os carvões CP, CAC e SAC têm A_{BET} da ordem dos 900 m² g⁻¹ enquanto a amostra CFAC tem uma área superficial aparente de 1203 m² g⁻¹.

Tabela 8 - Propriedades texturais dos carvões activados estudados e valores de pH no ponto de carga zero.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Método α_s			Equação DR		pH_{PZC}
				$V_{\alpha \text{ total}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\alpha \text{ ultra}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\alpha \text{ super}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$W_{0 \text{ N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$W_{0 \text{ CO}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
CP	907	0.43	0.03	0.40	0.16	0.24	0.40	0.27	10.3
CAC	851	0.40	0.02	0.38	0.17	0.21	0.35	0.34	4.9
CFAC	1203	0.56	0.03	0.53	0.18	0.35	0.49	0.34	5.3
SAC	885	0.40	0.02	0.38	0.22	0.16	0.39	0.38	6.2

No que se refere à porosidade, os dados confirmam que os carvões ensaiados são amostras essencialmente microporosas, sendo que ao nível da microporosidade todas as amostras têm ultra e supermicroporos. Os valores de pH no ponto de carga zero revelam que os carvões preparados a partir de resíduos de cortiça, borras de café e sisal com K_2CO_3 têm grupos superficiais ácidos, apresentando valores de pH_{PZC} entre 4.9 e 6.2. O carvão activado comercial tem um pH_{PZC} de 10.3 sendo portanto um carvão com grupos superficiais básicos.

A distribuição do tamanho de microporos apresentada na figura 12 foi obtida pelo ajuste dos resultados de adsorção de CO_2 à equação 20 de acordo com o método descrito por Pinto e colaboradores (Pinto, Mestre et al., 2010).

$$w(A) = \sum_{i=1}^m w_{0i} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_{0i}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq.20}$$

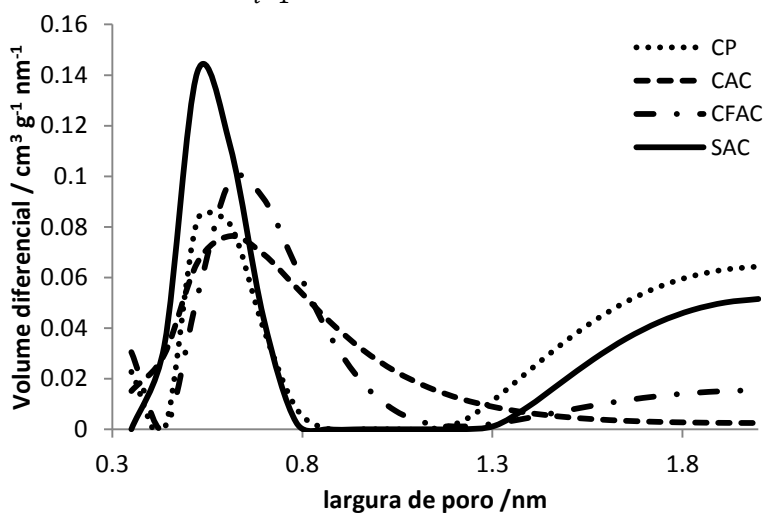


Figura 12 – Distribuição do tamanho de microporos dos carvões activados, obtida de acordo com o método descrito por Pinto, Mestre et al. (2010), aplicado às isotérmicas de adsorção de CO_2 a 0°C .

Os resultados apresentados na figura 12 permitem uma análise mais detalhada da distribuição da microporosidade, revelando por exemplo que o carvão SAC apresenta a maior percentagem de microporos mais estreitos o que está de acordo com os resultados obtidos pelo método α_s e que o carvão obtido a partir da cortiça (CAC) é o que apresenta a distribuição de microporos mais larga.

5.2. Adsorção de ibuprofeno

5.2.1. Estudo das cinéticas de remoção de ibuprofeno

Os resultados cinéticos da adsorção de ibuprofeno a 30 °C para os quatro carvões activados em estudo, são apresentados na Figura 13. Pela análise das curvas é possível observar que os carvões activados apresentam diferentes comportamentos cinéticos que de acordo com a eficiência na remoção do ibuprofeno os carvões activados podem ser ordenados da seguinte forma, CFAC \approx CP > CAC > SAC.

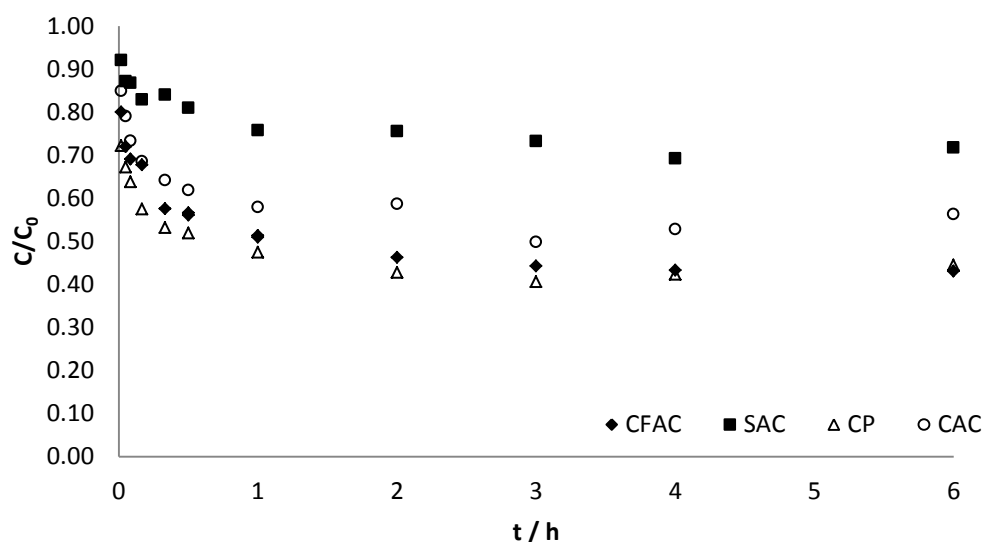


Figura 13 - Resultados cinéticos da adsorção de ibuprofeno a 30°C (6 mg de carvão activado / 9 ml solução [ibuprofeno] = 120 mg L⁻¹).

Para o ajuste dos resultados experimentais obtidos foi testada a equação cinética de pseudo-primeira ordem, equação 4 (Lagergren, 1898), e a equação cinética de pseudo-segunda ordem, equação 6 (Ho e McKay, 1999). A descrição destes modelos e dos resultados que nos permitem obter foi apresentada detalhadamente no tópico 2.1. Na tabela 9 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes dos dados experimentais até as seis horas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sendo possível verificar-se que a adsorção de ibuprofeno nos carvões testados obedece à equação de pseudo-segunda ordem ($R^2 \geq 0.991$).

Tabela 9 - Coeficientes de correlação dos ajustes até o tempo de 6 horas, à equação cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para a adsorção nos carvões activados estudados.

Amostra	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
	R^2	R^2
CP	0.666	0.998
CAC	0.498	0.991
CFAC	0.850	0.998
SAC	0.737	0.993

Os parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção ibuprofeno para as amostras de carvões estudados. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são respectivamente, a quantidade de ibuprofeno adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio, ambas calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.

Amostra	k_{p2} (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	$C_{e,calc}$ (mg L ⁻¹)	$re^*(\%)$
CP	0.387	0.998	4000	0.0254	101.6	52.2	56.5
CAC	0.384	0.991	2500	0.0323	80.6	66.2	44.8
CFAC	0.077	0.998	833	0.1250	104.2	50.6	57.9
SAC	0.121	0.993	345	0.1551	53.5	84.3	29.7

$$*re = \frac{(C_0 - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

De acordo com a eficiência de remoção para a o ibuprofeno os carvões podem ser ordenados na seguinte sequência (CFAC \approx CP > CAC > SAC), estando esta sequência de acordo com o volume de supermicroporos obtido a partir da análise das isotérmicas de azoto (tabela 8). Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente directamente proporcional ao volume de microporos mais largos ($V_{\alpha \text{ super}}$) (Mestre, Pires et al., 2007; Mestre, Pires et al., 2009; Cabrita, Ruiz et al., 2010; Mestre, Pinto et al., 2010; Mestre, Bexiga et al., 2011). Na figura 14 é possível observar a tendência linear do aumento da eficiência de remoção em função do volume de supermicroporos., com excepção do carvão CFAC. Atendendo a que o $V_{\alpha \text{ super}}$ do carvão CFAC é 1.5 vezes superior ao do carvão CP, seria de esperar que o primeiro tivesse uma eficiência de remoção muito mais elevada. Contudo verifica-se que os dois carvões têm eficiências de remoção semelhantes.

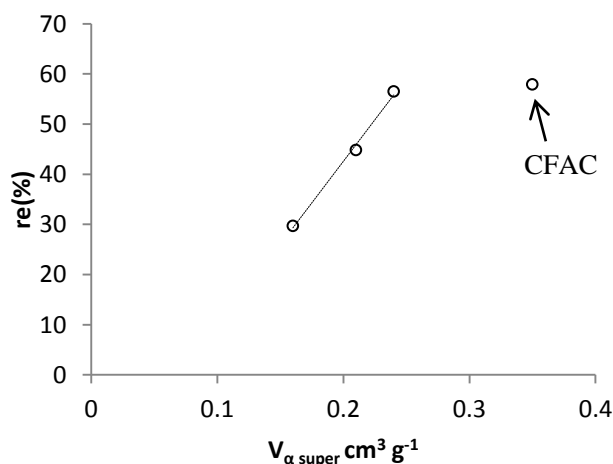


Figura 14 – Eficiência de remoção do ibuprofeno versus volume de supermicroporos.

Podem ser vários os factores que podem estar a interferir no processo de adsorção do ibuprofeno no carvão CFAC e que levam a que a quantidade de ibuprofeno adsorvido seja menor que a que se esperaria atendendo apenas ao volume dos microporos mais largos (figura 14). Um destes factores pode ser o pH no ponto de carga zero. O conhecimento da carga superficial dos carvões durante o processo de adsorção do ibuprofeno é crucial para a compreensão das interacções entre os carvões activados e o soluto. Carvões com carga superficial positiva atraem moléculas negativas em solução e carvões com cargas superficiais negativas repelem moléculas negativas. As soluções de ibuprofeno usadas apresentavam um pH de aproximadamente 5.4. Assim no esquema da figura 15 representa-se a carga superficial global que cada um dos carvões ensaiados apresenta a este pH de solução. A este pH a amostra comercial, CP, é a única que tem uma carga superficial positiva (pH_{PZC} de 10.3), o carvão CAC com pH_{PZC} de 4.9 apresenta uma carga global ligeiramente negativa, o carvão CFAC com o pH_{PZC} de 5.3 apresenta a sua superfície quase inteiramente neutra, e por último o carvão SAC, com um pH_{PZC} de 6.2 apresenta uma carga global ligeiramente positiva.

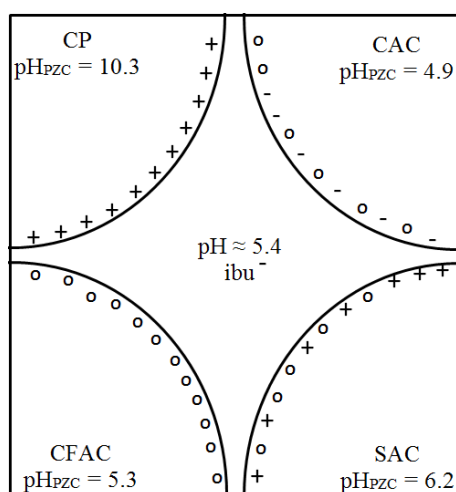


Figura 15 - Esquema representativo das cargas do ibuprofeno e dos carvões activados utilizados na adsorção do ibuprofeno.

Outro factor poderá ser a presença de heteroátomos, que possam não contribuir para uma alteração significativa do pH_{PZC} , interferem na interacção entre o ibuprofeno e a superfície do carvão CFAC. De facto, os resultados da análise elementar do carvão CFAC apresentada na tabela 11 revelam que este carvão tem uma percentagem de azoto bastante superior às apresentadas pelas restantes amostras. A presença de quantidades significativas de azoto em carvões activados a partir de borras de café foi já documentada por outros investigadores, sendo este facto atribuído à presença de cafeína nas borras de café usadas como precursor (Bandosz, Kante et al., 2012). É interessante verificar que a quantidade de azoto determinada no carvão CFAC que foi preparado por activação química com K_2CO_3 é da mesma ordem de grandeza (2%) da quantidade de azoto determinada para carvões preparados a partir de borras de café mas por activação química com ZnCl_2 (Rufford, Hulicova-Jurcakova et al., 2008). Está bem

documentado na literatura que a presença de grupos azotados na estrutura carbonácea dos carvões activados exerce um efeito muito importante na química global da superfície, assim o carácter global ácido ou básico dependerá das funcionalidades criadas (Bandosz e Ania, 2006). Deste modo, a menor capacidade de adsorção do carvão CFAC para o ibuprofeno, quando comparado com aos restantes carvões activados poderá dever-se à presença de grupos superficiais azotados que neste caso parecem interferir negativamente na capacidade global de adsorção do carvão CFAC.

Tabela 11 - Análise elementar dos carvões activados em estudo.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	K* (%)	Referência
CAC	88.5	0.95	0.63	0.12	9.8	-	(Mestre, 2009)
CFAC	71.2	1.7	2.7	n.d.	24.4	n.d.	(Proença, 2011)
SAC	75.7	1.7	0.2	n.d.	22.4	0.2	(Mestre, Bexiga et al., 2011)

n.d. - Não detectado

Outro facto que pode influenciar a remoção do ibuprofeno pelo CFAC, além dos seus grupos azotados, é a sua carga superficial, quase inteiramente neutra. O que diminui, ou melhor, anula as possíveis interacções electrostáticas entre a superfície do carvão e o ibuprofeno. No caso do carvão activado CP, apesar de ter um volume de supermicroporos bastante inferior ao CFAC, possui além de uma remoção mais eficaz, uma cinética muito rápida, demonstrado na sua velocidade inicial de adsorção e no tempo de meia vida. Tal deve-se ao facto de que a sua carga superficial ser positiva, favorecendo a interacção do ibuprofeno por forças electrostáticas.

No que se refere aos restantes parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem apresentados na tabela 10, verifica-se que o carvão CP tem valores de velocidade inicial de adsorção, h , muito mais elevados do que as amostras preparadas no laboratório. De entre estas, o CAC é o material onde o processo é mais rápido seguido do CFAC e por último o SAC. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirma os resultados das velocidades iniciais de adsorção, quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do ibuprofeno que será adsorvido no equilíbrio.

Os dados da literatura revelam que geralmente carvões com maiores volumes de mesoporos normalmente apresentam maiores velocidades iniciais de adsorção, uma vez que a rede mesoporos funciona como poros de transporte até aos centros activos onde ocorre a adsorção, contudo, como observado na tabela 8, os resultados obtidos neste estudo cinético de adsorção não podem ser explicados pelos volumes de mesoporos, visto que são semelhantes para todos os carvões activados estudados.

5.2.2. Estudo das isotérmicas de adsorção de ibuprofeno

Tal como discutido previamente no tópico 2.2 os dados experimentais das isotérmicas de adsorção podem ser ajustados a diferentes equações. Primeiramente tentou-se ajustar a equação do modelo de Langmuir, aplicando duas linearizações (equação 9 e 10) e a equação empírica de Freundlich usada também na sua forma linearizada (equação 12). As representações gráficas obtidas apresentam-se na figura 16.

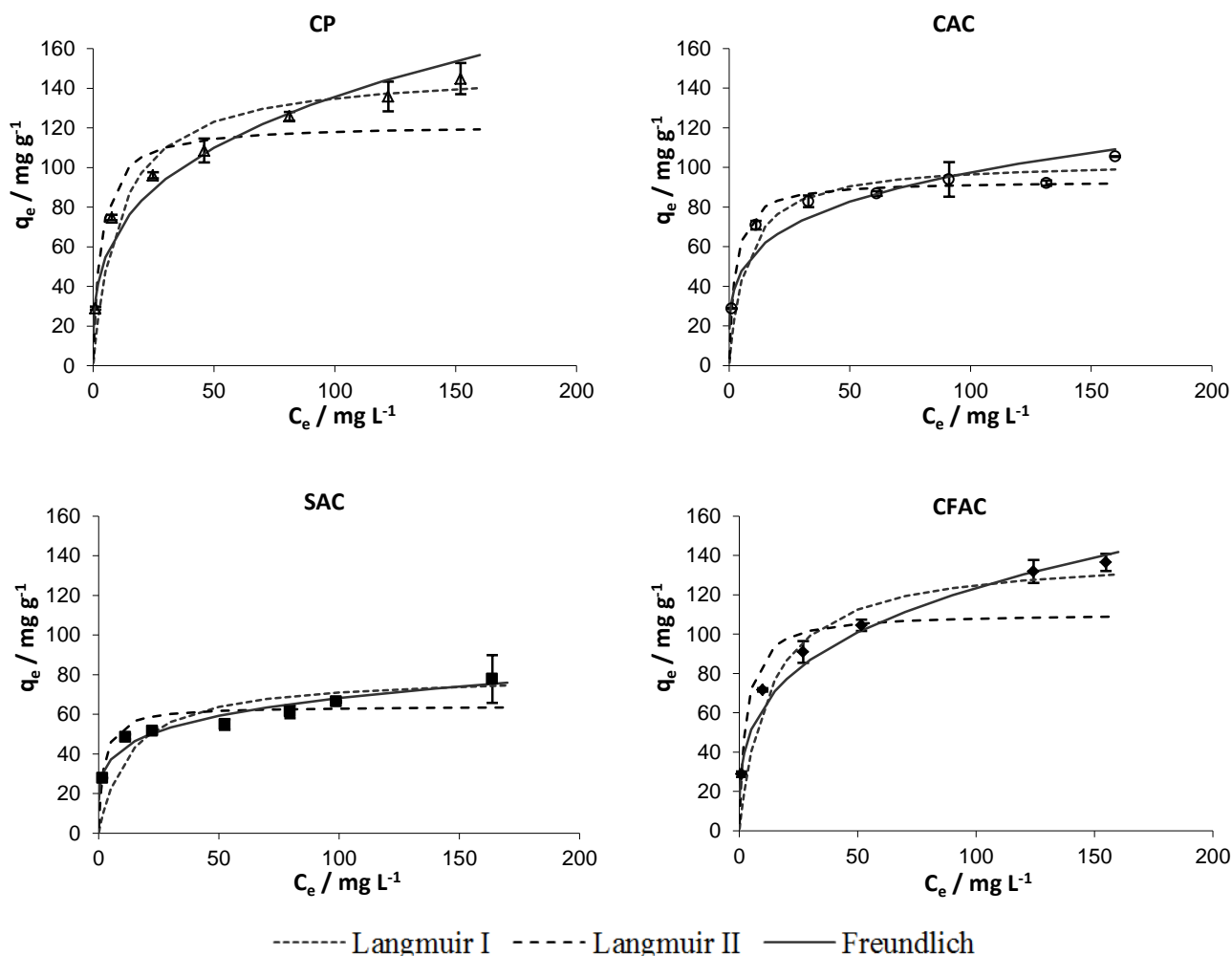


Figura 16 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha sólida). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.

Como é possível observar pela confrontação das isotérmicas de adsorção do ibuprofeno obtidas com os quatro carvões activados utilizados, o carvão CP é o que tem maior capacidade de adsorção, seguido do CFAC, do CAC e por fim do SAC. Relativamente aos ajustes das várias equações observa-se que a equação Langmuir II é a que pior se ajusta aos resultados dos carvões CP e CFAC, permitindo contudo um ajuste razoável no caso dos resultados dos carvões CAC e SAC. É possível ainda observar que, a equação de Langmuir I e de Freundlich apresentam bons ajustes, coincidindo com os pontos experimentais ou passando pelo intervalo representado pelas barras de erro.

Os parâmetros obtidos pelas linearizações do modelo de Langmuir e pela equação de Freundlich juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações (R^2) são apresentados na tabela 12. Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes apresentados não são suficientes para determinar o melhor modelo para cada isotérmica de adsorção tendo-se por isso, realizado também a análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2). Estudos recentes têm discutido as vantagens desta análise não linear na selecção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais (Ho, 2004; Mestre, Pires et al., 2007; Mestre, Pires et al., 2009; Cabrita, Ruiz et al., 2010). O χ^2 é determinado pela equação 21.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad \text{Eq.21}$$

onde q_e é a quantidade de ibuprofeno adsorvida determinada experimentalmente e $q_{e,m}$ é a quantidade de ibuprofeno adsorvida no equilíbrio calculada através do modelo aplicado. Quanto mais próximos forem os pontos experimentais do modelo, ou seja, quanto mais semelhante q_e de $q_{e,m}$, menor será o valor de χ^2 . Pode ainda calcular-se o qui-quadrado reduzido, sendo esta função erro bastante útil quando se pretende avaliar modelos com diferente número de parâmetros, pois permite contabilizar os graus de liberdade. Os graus de liberdade calculam-se pela diferença entre os pontos experimentais e o número de parâmetros (n-p). O teste estatístico do qui-quadrado reduzido é traduzido pela equação 22.

$$\chi_{\text{reduzido}}^2 = \frac{\sum (q_e - q_{e,m})^2}{n - p} \quad \text{Eq.22}$$

Os valores obtidos pelo teste qui-quadrado e o qui-quadrado reduzido são também representados na tabela 12. Os valores em **negrito** representam os melhores ajustes obtidos para cada carvão.

Tabela 12 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados, coeficientes de correlação das regressões lineares, R^2 , e análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 . Os valores a negrito representam os melhores ajustes para cada carvão.

	CP	CAC	SAC	CFAC
<i>Langmuir I linearizado</i>				
q_m (mg g ⁻¹)	149.5	103.4	78.2	143.8
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0.093	0.141	0.084	0.088
R^2	0.992	0.989	0.977	0.992
χ^2	4.87	2.20	2.39	2.95
χ^2_{Reduzido}	88.99	35.98	31.83	78.33
<i>Langmuir II linearizado</i>				
q_m (mg g ⁻¹)	121.6	93.2	62.2	111.1
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0.320	0.412	0.536	0.372
R^2	0.985	0.992	0.933	0.975
χ^2	11.84	2.81	5.86	15.61
χ^2_{Reduzido}	268.09	50.19	71.31	408.17
<i>Freundlich linearizado</i>				
$1/n_F$	0.304	0.239	0.198	0.300
K_F (mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹)	33.5	32.4	27.0	32.0
R^2	0.965	0.924	0.961	0.983
χ^2	4.18	5.47	0.96	1.97
χ^2_{Reduzido}	74.64	80.67	8.93	46.16

Segundo os coeficientes de correlação das linearizações (R^2) os resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção do ibuprofeno usando os carvões activados CP, SAC e CFAC apresentam um melhor ajuste para a equação Langmuir I. Por outro lado, a análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido (χ^2_{Reduzido}) mostram que, para estes três carvões activados, a equação empírica de Freundlich é a que melhor se ajusta aos dados experimentais. Contudo os valores de χ^2 e χ^2_{Reduzido} obtidos no ajuste pela Langmuir I são bastante semelhantes aos obtidos com o ajuste à equação de Freundlich, assim, e uma vez que a equação de Langmuir é uma equação teórica e portanto os seus parâmetros têm um significado físico bem definido, neste trabalho proceder-se-á a análise dos parâmetros obtidos pelo ajuste a equação Langmuir I.

Quanto ao carvão activado CAC, o coeficiente de correlação da linearização é mais elevado para a equação Langmuir II, enquanto os testes χ^2 e do χ^2_{Reduzido} indicam um melhor ajuste à equação Langmuir I. De facto, graficamente (figura 16) confirma-se que todos os pontos experimentais com excepção do último, apresentam uma boa tendência tanto para a equação Langmuir I como para a equação Langmuir II. De forma a comparar o processo de adsorção deste carvão com os obtidos nas restantes amostras de carvão activado, decidiu-se analisar os parâmetros obtidos pela equação Langmuir I.

Pela análise dos resultados dos parâmetros de Langmuir obtidos pelo ajuste à equação de Langmuir I (tabela 12), é possível ordenar os carvões activados de acordo com a capacidade de

adsorção na monocamada (q_m), $CP \approx CFAC > CAC > SAC$, o que está de acordo com os volumes porosos determinados por adsorção de azoto para estes quatro adsorventes (figura 17), com excepção do carvão activado CFAC, para o qual se esperava uma capacidade de adsorção na monocamada mais elevada face ao seu $V_{\alpha \text{ super}}$. Porém o que se observa é que o carvão CFAC tem valor semelhante ao obtido pela amostra CP. Estes resultados apresentam a mesma tendência já previamente discutida relativamente à percentagem de remoção estimada com os resultados cinéticos confirmando a mesma sequência mesmo para maiores quantidades de ibuprofeno em solução. Este comportamento poderá estar relacionado com a química superficial deste carvão que será distinta dos restantes carvões ensaiados tal como já se discutiu anteriormente na análise dos resultados cinéticos.

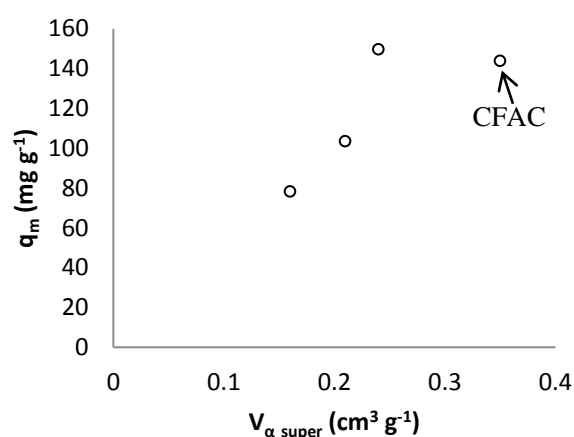


Figura 17 - Capacidade de adsorção do ibuprofeno na monocamada versus o volume de supermicroporos.

Como já mencionado no tópico 2.2.1, a constante de Langmuir (K_L) é uma medida da afinidade. Deste modo, de acordo com os valores de K_L apresentados na tabela 13, observar-se que o carvão activado CAC é o que apresenta maior afinidade para o ibuprofeno, seguido dos carvões CP, CFAC e SAC que apresentam todos, afinidades semelhantes.

É interessante notar que a equação de Freundlich, apresenta um ajuste relativamente bom, tanto pela análise não linear do teste qui-quadrado (χ^2) como o qui-quadrado reduzido (tabela 12). De facto para os carvões activados CP CFAC e CAC, a equação empírica de Freundlich é a que melhor se ajusta aos dados experimentais, apesar de ter valores semelhantes aos obtidos pela aplicação da equação de Langmuir, o que é concordante com o que se vê na figura 16, onde é possível observar que os pontos experimentais das isotérmicas de adsorção, para as quatro amostras de carvões activados, se ajustam relativamente bem tanto à equação de Langmuir I como à equação de Freundlich.

No sentido de se procurar uma equação que apresente um melhor ajuste a toda a gama de concentrações estudadas, uma vez que os dados experimentais parecem ter um melhor ajuste à equação de Langmuir à baixas concentrações e à equação de Freundlich a concentrações mais

elevadas, decidiu-se aplicar a estes dados experimentais a outras equações usadas para isotérmicas de adsorção em sistemas líquido-sólido, que incorporam características quer da equação de Langmuir quer da equação de Freundlich. Aplicou-se a equação de Redlich-Peterson (equação 13), a equação de Temkin (equação 15) e a equação de Toth (equação 17), abordadas com mais detalhe no tópico 2.2. Como a equação de Redlich-Peterson e de Toth são tri-paramétricas, surge a necessidade de aplicá-las na forma não linear, para tal utilizou-se o programa *Origin*. Este programa permitiu determinar os parâmetros das isotérmicas por minimização da função erro não linear qui-quadrado reduzido, já mencionado anteriormente. O programa fornece também outra função de erro não linear importante na análise do ajuste da equação aos pontos experimentais, o denominado coeficiente de determinação ajustado ($\bar{R}^2_{ajustado}$). Tal como acontece com o qui-quadrado reduzido, a função $\bar{R}^2_{ajustado}$ contabiliza os graus de liberdade, podendo assim normalizar os diferentes valores obtidos de \bar{R}^2 para os ajustes dos modelos com diferentes graus de liberdade. De forma a poder comparar os ajustes obtidos pela equação de Redlich-Peterson e de Toth aos obtidos com os restantes modelos realizou-se também o ajuste não linear dos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Temkin. Os resultados são apresentados na tabela 13. Os valores obtidos em **negrito** representam os melhores ajustes obtidos para cada carvão.

Tabela 13 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin obtidos pelo ajuste não linear para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados, coeficientes de determinação ajustados (\bar{R}^2), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, χ^2_{reduzido} .

	CP	CAC	SAC	CFAC
<i>Equação de Langmuir</i>				
q_m (mg g ⁻¹)	140.1	96.5	65.9	137.7
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0.128	0.298	0.33	0.097
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.926	0.934	0.735	0.911
χ^2	3.62	1.94	4.61	2.56
χ^2_{Reduzido}	120.06	41.31	65.30	145.06
<i>Equação de Freundlich</i>				
$1/n_F$	0.258	0.194	0.195	0.265
K_F (mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹)	40.2	38.9	27.4	36.7
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.976	0.904	0.942	0.986
χ^2	0.94	2.46	1.24	0.46
χ^2_{Reduzido}	38.57	60.01	14.35	22.36
<i>Equação de Redlich-Peterson</i>				
K_R (dm ³ g ⁻¹)	69.5	51.4	243.9	86.45
a_R (dm ³ mg ⁻¹)	1.24	0.82	8.4	1.85
b_R	0.811	0.906	0.817	0.784
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.996	0.97	0.929	0.998
χ^2	0.27	0.78	1.20	0.10
χ^2_{Reduzido}	6.76	18.78	17.52	3.14
<i>Equação de Toth</i>				
k_1	723	116.2	2.60E+06	3241.7
k_2	1.27	1.01	2.87	1.48
n_T	0.263	0.498	0.117	0.196
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.991	0.962	0.919	0.996
χ^2	0.64	1.05	1.65	0.43
χ^2_{Reduzido}	14.22	23.45	20.06	6.46
<i>Equação de Temkin</i>				
b	113.3	181.4	269.7	120.1
a	3.5	9.5	12	3.5
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.992	0.96	0.924	0.984
χ^2	0.51	1.35	1.46	0.81
χ^2_{Reduzido}	12.65	24.85	18.78	25.81

Os coeficientes de determinação ajustados ($\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$) e os resultados do teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido (χ^2_{Reduzido}) obtidos pela aplicação das equações em estudo na sua forma não linear são concordantes indicando que a equação de Redlich-Peterson é a que

melhor se ajusta aos dados experimentais das isotérmicas de adsorção do ibuprofeno pelos carvões activados CP, CAC e CFAC. Quanto ao carvão activado SAC, o $\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$ e o χ^2_{Reduzido} indicam que a equação de Freundlich é a que melhor se ajusta, contudo o teste do qui-quadrado aponta para a Redlich-Peterson como o melhor modelo, sendo o valor obtido pelo ajuste de Freundlich muito semelhante. Para a análise comparativa analisar-se-ão os parâmetros obtidos pelo ajuste ao modelo de Redlich-Peterson para todos os carvões, visto que os ajustes obtidos com o SAC do modelo de Redlich-Peterson são relativamente bons e semelhantes aos obtidos com a equação de Freundlich. Na figura 18 é possível confirmar graficamente que os ajustes dos pontos experimentais pela equação de Redlich-Peterson (linha contínua) são, de facto, bastante bons para toda a gama de concentração estudada, sendo melhores do que as que haviam sido obtidos previamente pelo ajuste linear das isotérmicas de Langmuir ou de Freundlich.

O melhor ajuste da equação de Redlich-Peterson aos dados experimentais está de acordo com o que se observou previamente aquando dos ajustes às equações de Langmuir e Freundlich linearizadas. Nos ajustes apresentados na figura 16 verifica-se que a baixas concentrações os dados experimentais se ajustam bem à isotérmica de Langmuir I e para concentrações mais elevadas o ajuste à equação de Freundlich é melhor. Uma vez que a equação de Redlich-Peterson é uma isotérmica híbrida que incorpora funcionalidades quer da isotérmica de Langmuir quer da isotérmica de Freundlich (Foo e Hameed, 2010), seria de esperar que o ajuste dos dados experimentais a esta equação fosse melhor do que o obtido com as equações de Langmuir ou Freundlich.

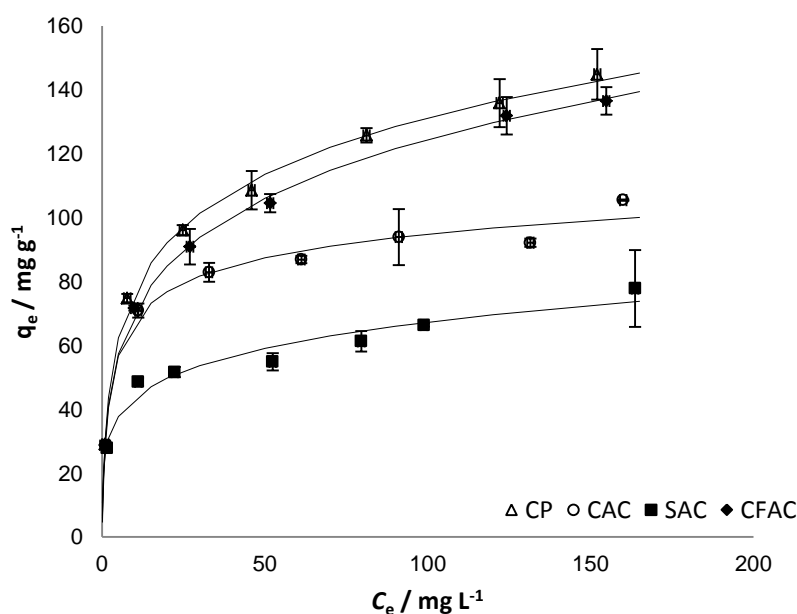


Figura 18 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Redlich-Peterson (linha sólida).

Apesar do muito bom ajuste das isotérmicas de adsorção do ibuprofeno pela equação de Redlich-Peterson para todos os carvões activados, ao analisar os erros percentuais relacionados com a obtenção dos três parâmetros (tabela 14), verifica-se que no caso do SAC o erro é substancialmente maior que o próprio valor.

Tabela 14 - Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson e os seus respectivos erros percentuais obtidos na sua forma não linear para a adsorção de ibuprofeno a 30°C para as quatro amostras de carvões estudados.

	CP	CAC	SAC	CFAC
K_R (dm ³ g ⁻¹)	69.5 ± 24.8%	51.4 ± 35.3%	243.9 ± 334.6%	86.5 ± 23.0%
a_R (dm ³ mg ⁻¹)	1.24 ± 31.9%	0.82 ± 48.3%	8.40 ± 354.8%	1.85 ± 27.8%
b_R	0.811 ± 2.1%	0.906 ± 3.9%	0.817 ± 5.9%	0.784 ± 1.5%

Erros associados a um intervalo de confiança de 95%.

Muitos estudos têm vindo a aplicar as equações de Redlich-Peterson, Temkin e Toth em sistemas de adsorção líquido-sólido em carvões activados (Bercic, Pintar et al., 1996; Ho, Porter et al., 2002; Allen, Gan et al., 2003; Richard, Nunez et al., 2009), porém nestes estudos apenas se procura a isotérmica que melhor se ajusta aos dados experimentais não sendo realizadas interpretação dos parâmetros obtidos e do seu significado físico.

Uma vez que neste estudo se procedeu ao ajuste da equação de Langmuir e de Freundlich na forma linear e não linear, é pertinente proceder à comparação dos resultados obtidos seguindo estes dois procedimentos.

A análise de regressão linear tem sido aplicada frequentemente a isotérmicas de adsorção, primeiro devido à sua larga aplicação numa vasta gama de dados de adsorção e também devido à simplicidade das equações com que se trabalha. Contudo, durante os últimos anos tem-se notado um crescente interesse na utilização de modelações não lineares (Allen, McKay et al., 2004; Mohammad I, 2008; Foo e Hameed, 2010). Um artigo de revisão sobre modelação de isotérmicas de adsorção realizado por Foo e Hameed (2010) revela que apesar de a linearização ser utilizada em mais de 95% dos sistemas de adsorção em fase líquida, investigações recentes tem indicado discrepâncias significativas entre os ajustes e os dados experimentais, em alguns sistemas, apontando para a necessidade de recorrer a ajustes não lineares dos modelos a fim de avaliar se o pior ajuste obtido com uma dada equação se deve à linearização da mesma ou ao próprio modelo aplicado.

Existem vários estudos em que a adsorção de corantes em carvões activados é avaliada pelos ajustes não lineares das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (Foo e Hameed, 2010). Contudo, não se encontraram na literatura estudos de adsorção em carvões

activados onde se comparem os ajustes lineares e não lineares das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

Deste modo, nas figuras 19 e 20, apresentam-se os ajustes lineares e não lineares das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, respectivamente, para a adsorção de ibuprofeno nos quatro carvões activados ensaiados. Pelas curvas obtidas pode concluir-se que, nestes sistemas, quer na forma linear quer na forma não linear apresentam bons ajustes aos dados experimentais. Por exemplo, no caso do carvão SAC o ajuste linear e não linear da isotérmica de Freundlich apresenta mesmo curvas coincidentes (figura 20).

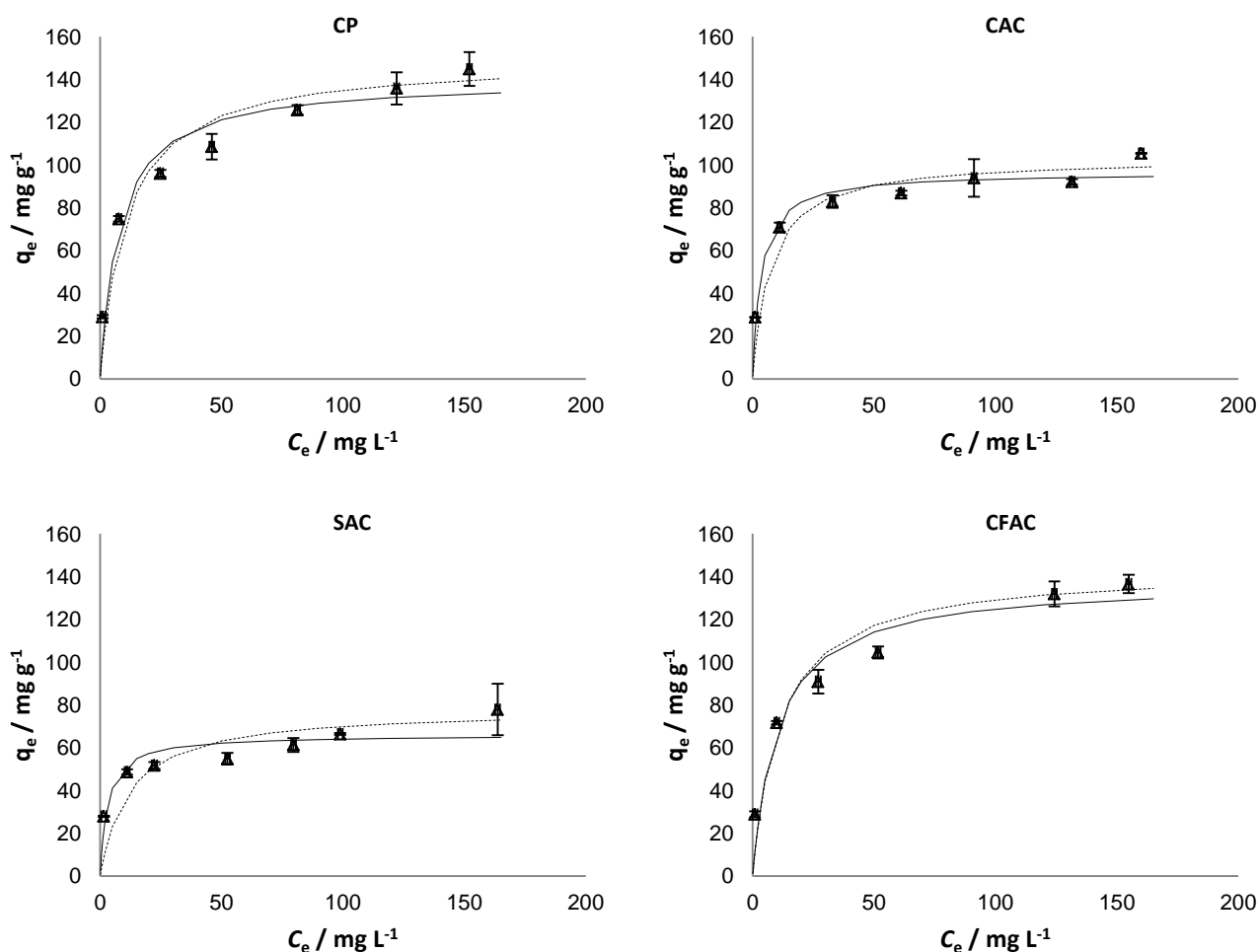


Figura 19 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir aplicado na sua forma não linear (linha contínua) e linear, a partir da equação da Langmuir I (linha tracejada). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.

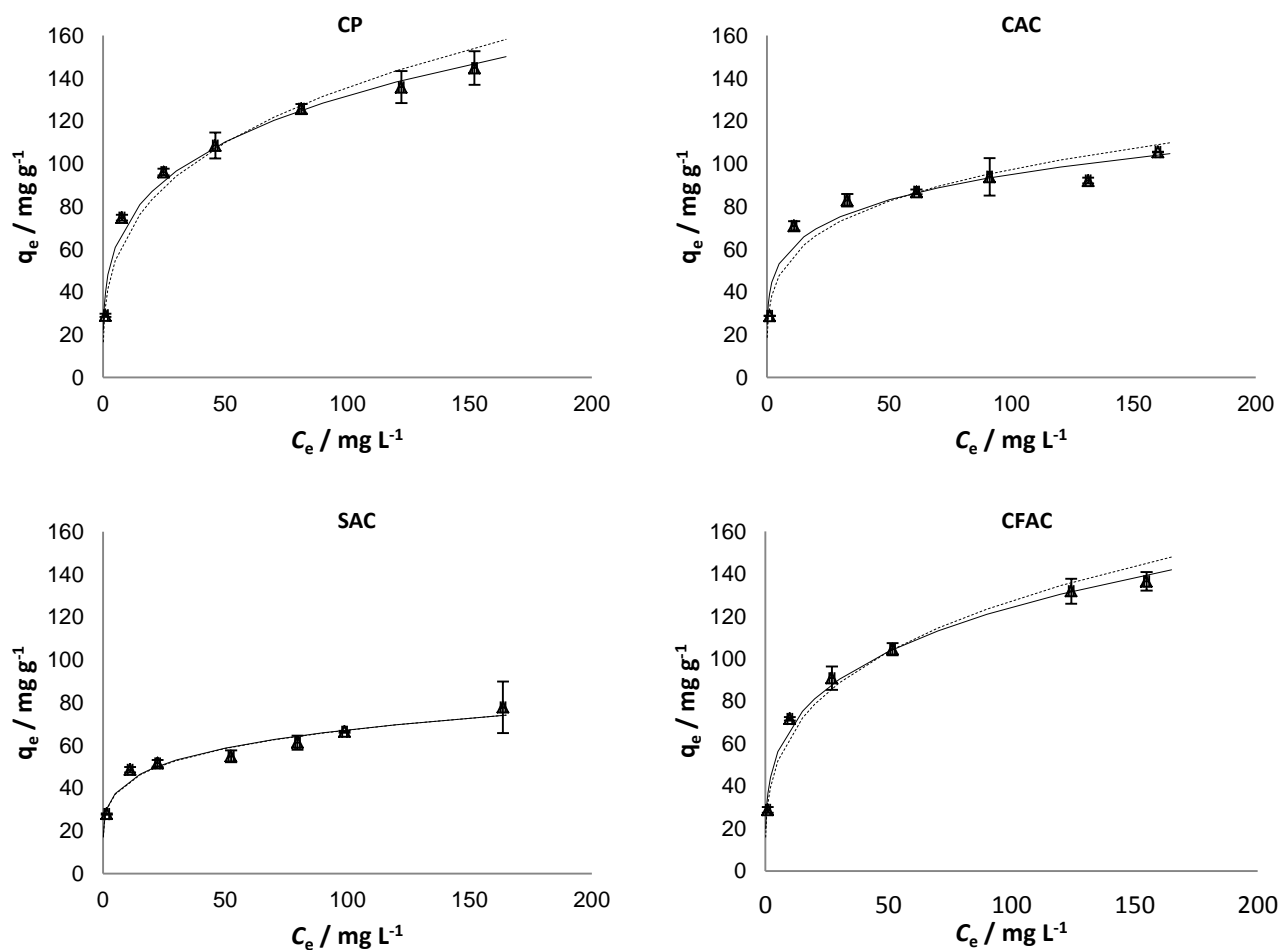


Figura 20 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno para os carvões activados seleccionados, a 30 °C apresentando o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich aplicado na sua forma não linear (linha contínua) e linear (linha tracejada). Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.

Com base nos resultados obtidos pode concluir-se que para o sistema estudado (adsorção de ibuprofeno em carvão activado), quer o ajuste linear quer o não linear das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich dão resultados razoavelmente consistentes, o que corrobora a qualidade dos ajustes. Deste modo, no seguimento desta tese, decidiu-se proceder apenas ao ajuste não linear, uma vez que para além das equações de Langmuir e Freundlich, também se ajustam equações tri-paramétricas para as quais se pode usar apenas o ajuste não linear.

5.3. Adsorção de ácido clofíbrico

5.3.1. Estudo das cinéticas de remoção de ácido clofíbrico

Os resultados cinéticos de adsorção de ácido clofíbrico a 30 °C nos carvões activados CP e CAC são apresentados na Figura 21. Pela análise das curvas é possível verificar que o carvão activado CP tem uma eficiência de remoção para o ácido clofíbrico ligeiramente superior à do carvão CAC. É de se notar também que a curva correspondente à amostra CP apresenta uma curvatura inicial muito mais acentuada, o que indica que neste material o processo de adsorção do ácido clofíbrico apresenta uma cinética mais rápida que no caso do CAC.

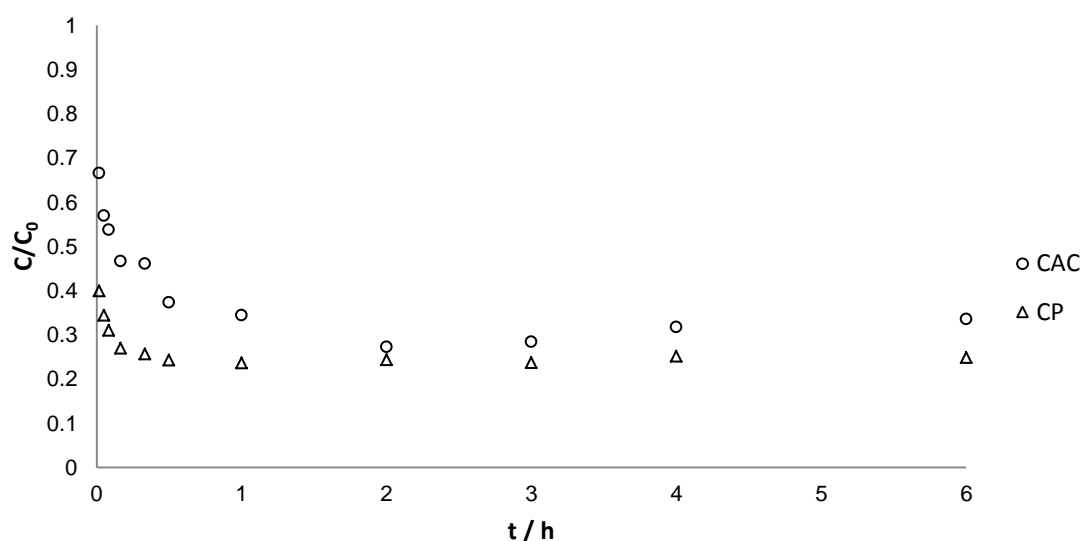


Figura 21 - Resultados cinéticos da adsorção de ácido clofíbrico a 30°C (6 mg de carvão activado / 9 ml solução [ácido clofíbrico] = 120 mg L⁻¹).

À semelhança do que se realizou anteriormente no estudo relativo à adsorção do ibuprofeno, também neste caso os resultados experimentais foram ajustados as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem, equação 4 (Lagergren, 1898), e de pseudo-segunda ordem, equação 6 (Ho e McKay, 1999). Na tabela 15 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes dos dados experimentais aos dois modelos cinéticos, sendo possível verificar-se que a adsorção de ácido clofíbrico no carvão activado CP e CAC tem uma cinética de pseudo-segunda ordem ($R^2 \geq 0.998$).

Tabela 15 - Coeficientes de correlação dos ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para a adsorção nos dois carvões activados estudados.

Amostra	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
	R ²	R ²
CP	0.568	0.999
CAC	0.646	0.998

Os parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do ácido clofíbrico para as duas amostras de carvões estudados. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são respectivamente, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida e a que permanece em solução no equilíbrio, ambas calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.

Amostra	k_{p2} (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	$C_{e,calc}$ (mg L ⁻¹)	$re^*(\%)$
CP	1.776	0.999	33333	0.0041	137.0	28.7	76.1
CAC	0.144	0.998	2500	0.0526	131.6	32.3	73.1

$$*re = \frac{(C_0 - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Pela análise da eficiência de remoção observa-se que, o carvão activado CP apresenta um rendimento de adsorção do ácido clofíbrico um pouco superior ao carvão CAC, o que está de acordo com o volume de supermicroporos (tabela 17) obtido a partir da análise das isotérmicas de azoto. Como seria de se esperar, quanto maior a quantidade de microporos mais largos, maior a capacidade do carvão para a adsorção de ácido clofíbrico tal como observado previamente na remoção do ibuprofeno. O mesmo resultado foi observado na remoção do ibuprofeno.

Tabela 17 - Relação da eficiência de remoção do ácido clofíbrico com o volume de supermicroporos.

Amostra	$re(\%)$	$V_{a\ super} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
CP	76.1	0.24
CAC	73.1	0.21

No que se refere a velocidade inicial de adsorção, h , os resultados mostram que para o carvão CP o processo de adsorção é muito mais rápido do que para o carvão CAC, tal como já tinha sido observado na análise da configuração gráfica das curvas cinéticas (figura 21), onde a curva relativa à amostra CP apresenta uma curvatura mais abrupta. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirma os resultados obtidos para as velocidades iniciais de adsorção; quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do ibuprofeno que será adsorvido no equilíbrio. A distribuição de tamanho de microporos apresentada na figura 12 revela que o carvão CP tem uma distribuição bi-modal, apresentado microporos mais estreitos centrados a cerca 0.6 nm e também microporos mais largos (larguras de poro superiores a 1.2 nm), enquanto que o carvão CAC tem uma distribuição mais larga mas centrada em microporos de largura entre 0.3 e 1.4 nm. Estas distribuições poderão justificar a maior velocidade inicial de adsorção observado para o CP, visto que esta é também a amostra que tem maior percentagem de microporos mais largos e consequentemente o processo de adsorção inicial é favorecido.

Para pH aproximadamente de 2.9 (pH de dissoluções de ácido clofíbrico), os dois carvões activados usados, CP e CAC têm carga superficial positiva, devido aos valores de pH_{PZC} serem respectivamente, 10.3 e 4.9. Segundo o diagrama de especiação apresentado na figura 9, a pH 2.9 o ácido clofíbrico apresenta-se maioritariamente na sua forma desprotonada, deste modo será de esperar que a interacção das espécies com a superfície positiva dos dois carvões activados, CP e CAC, ocorra por interacções electrostáticas.

Comparando a adsorção de ácido clofíbrico e ibuprofeno quanto à eficiência e velocidade de remoção, observa-se que a adsorção do ácido clofíbrico é muito mais eficaz e rápida, o que pode ser justificado pelo facto da solubilidade deste composto ser de $\sim 755 \text{ mg L}^{-1}$, sendo, bastante inferior à do sal sódico de ibuprofeno, $100\,000 \text{ mg L}^{-1}$.

De facto, quanto menor a solubilidade de um composto num dado solvente menor a sua afinidade para o solvente e consequentemente maior a tendência para ser adsorvido no carvão activado (Lundelius, 1920). Deste modo a maior remoção obtida para o ácido clofíbrico é justificada pela sua menor solubilidade (figura 22).

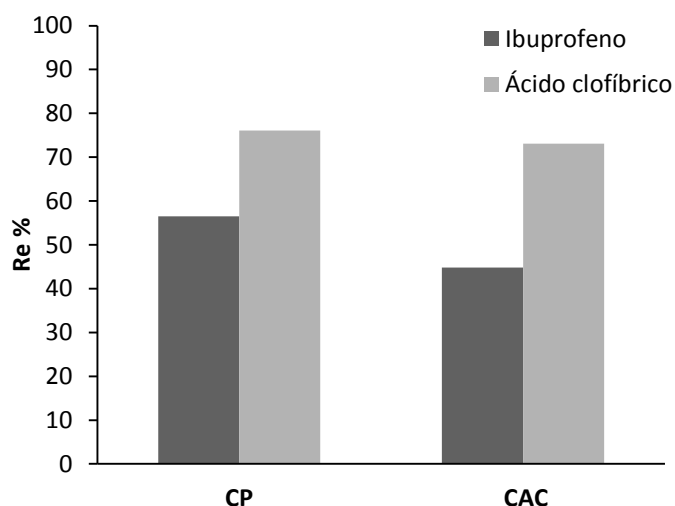


Figura 22 - Comparação da eficiência de remoção na adsorção do ibuprofeno e ácido clofíbrico no carvão activado CP e CAC.

5.3.2. Estudo das isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico

As isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico nos carvões activados CAC e CP (figura 16), revelam que o carvão CAC, tem uma isotérmica de adsorção que se ajusta à equação de Freundlich e semelhante às observadas aquando do estudo da adsorção do ibuprofeno. A isotérmica de adsorção no carvão comercial apresenta uma curva do tipo S, revelando que o mecanismo de adsorção do ácido clofíbrico neste carvão é diferente.

Pela observação das curvas obtidas pode desde logo concluir-se que o ácido clofíbrico tem maior afinidade para o carvão CAC do que para o carvão CP, levando a maiores quantidades

adsorvidas a baixas concentrações. Contudo para concentrações mais elevadas o carvão CP adsorve maior quantidade de ácido clofíbrico, o que está de acordo com o seu maior volume de supermicroporos.

Estes resultados permitem concluir que para maximizar a eficiência destes dois carvões numa possível aplicação real para remover o ácido clofíbrico em *batch*, o CAC adsorverá maiores quantidades de ácido clofíbrico a concentrações menores que 50 mg L^{-1} . Se, pelo contrário, se pretender usar um filtro de carvão activado, após a adsorção das primeiras moléculas de clofíbrico o CP poderá ser utilizado durante um período mais longo pois tem maior capacidade de adsorção para o ácido clofíbrico.

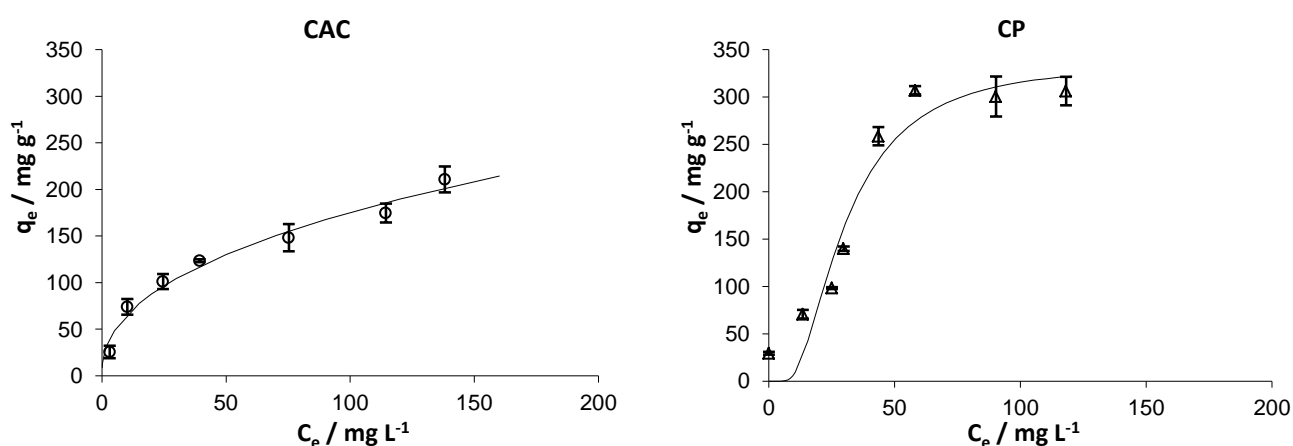


Figura 23 - Isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico para os carvões activados CAC e CP, a 30°C . Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro. Apresenta-se também os modelos que permitiram, obter os melhores ajustes (linha sólida) para cada isotérmica: Freundlich (CAC) e DA (CP).

De forma a aprofundar este estudo ajustaram-se as equações previamente utilizadas na adsorção de ibuprofeno. Neste sistema, ajustaram-se apenas as formas não lineares aos dados experimentais da isotérmica de adsorção, ou seja, Langmuir (equação 8), Freundlich (equação 11), Redlich-Peterson (equação 13), Temkin (equação 15) e Toth (equação 17).

Observando a isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP (figura 23) é possível verificar que para concentrações baixas a interacção entre o ácido clofíbrico e o carvão é fraca mas aumenta com o aumento da concentração, demonstrando que a adsorção das primeiras moléculas favorece a interacção com as restantes moléculas a serem adsorvidas, o que é um claro indício de uma isotérmica do tipo S (sigmoidal). Quando se trata de isotérmicas deste tipo, a concavidade direccionada para o eixo das ordenadas das isotérmicas é uma indicação muito forte da existência de interacções laterais entre as moléculas do soluto, enquanto que para as isotérmicas do tipo L (Langmuir) não há interacções laterais (Denoyel, Rouquerol et al., 2008). Sendo assim, aplicou-se a equação de Dubinin-Astakhov (equação 19) aos dados experimentais

obtidos com a amostra CP. De facto os dados da literatura demonstram que por variação dos parâmetros desta equação, normalmente obtêm-se bons ajustes a isotérmicas do tipo S.

Como algumas das equações utilizadas são tri-paramétricas, tal como a equação de Redlich-Peterson, de Toth e de Dubinin-Astakhov, surge a necessidade de aplicá-las na forma não linear. Fazendo o ajuste pela minimização da função de erro qui-quadrado reduzido (χ^2_{Reduzido}). Para além do χ^2_{Reduzido} será também apresentado outra função erro não linear importante na análise do ajuste da equação aos pontos experimentais, o denominado coeficiente de determinação ajustado ($\bar{R}^2_{\text{ajustado}}$), que tal como acontece com o qui-quadrado reduzido, contabiliza os graus de liberdade, podendo assim normalizar os diferentes valores obtidos de \bar{R}^2 para os ajustes dos modelos com diferentes graus de liberdade. Os resultados são apresentados na tabela 18. Os valores obtidos em negrito representam os melhores ajustes obtidos para o respectivo carvão e a análise em estudo.

Tabela 18 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, DA, obtidos na sua forma não linear para a adsorção de ácido clofibrato a 30°C para as duas amostras de carvões estudados, coeficientes de determinação ajustados ($\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido (χ^2_{Reduzido}).

Parâmetros	CAC	CP
Equação de Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	231.8	470.1
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0.032	0.021
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.943	0.808
χ^2	9.5	75.5
χ^2_{Reduzido}	220.9	2323.0
Equação de Freundlich		
$1/n_F$	0.429	0.49
K_F (mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹)	24.3	33.3
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.97	0.755
χ^2	3.0	90.2
χ^2_{Reduzido}	116.0	2967.3
Equação de Redlich-Peterson		
K_R (dm ³ g ⁻¹)	24.9	6.2
a_R (dm ³ mg ⁻¹)	0.616	6.30E-06
b_R	0.665	2.590
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.969	0.843
χ^2	3.1	61.2
χ^2_{Reduzido}	121.4	1903.3
Equação de Toth		
k_1	251	5.9
k_2	0.661	6.28E-15
n_T	0.193	8.27
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.966	0.857
χ^2	3.4	58.7
χ^2_{Reduzido}	132.2	1739.3
Equação de Temkin		
b	56.7	21.1
A	0.483	0.148
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.953	0.815
χ^2	5.3	77.1
χ^2_{Reduzido}	183.2	2239.5
Equação de DA		
N_{am} (mg g ⁻¹)	-	331.1
E_s (kJ mol ⁻¹)	-	8655.5
n_{DA}	-	5.74
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	-	0.91
χ^2	-	17.0
χ^2_{Reduzido}	-	1220.1

Os coeficientes de determinação ajustados ($\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$) e os resultados da análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e o qui-quadrado reduzido (χ^2_{Reduzido}) obtidos pela aplicação das equações em estudo na sua forma não linear são concordantes, indicando que a equação de Freundlich é a que melhor se adapta aos resultados experimentais da isotérmica obtido com o carvão activado CAC. Para o carvão CP, uma vez que se obteve uma isotérmica do tipo S, a equação DA foi a que melhor se ajustou.

De forma a comparar as isotérmicas de adsorção do ibuprofeno e do ácido clofíbrico obtidas pelos carvões activados CAC e CP, na figura 24, compilaram-se os resultados obtidos, juntamente com os modelos que melhor se ajustaram aos pontos experimentais. Verifica-se que no carvão CAC a adsorção do ácido clofíbrico (símbolos vazios) é sempre superior à adsorção do ibuprofeno (símbolos cheios), contudo, as quantidades adsorvidas a baixas concentrações são semelhantes para os dois compostos. Tal diferença pode ser explicada pela solubilidade dos compostos em água, que vai favorecer ou desfavorecer a interacção destes compostos com a superfície dos carvões activados. Visto que o ácido clofíbrico apresenta uma solubilidade muito inferior ($\sim 755 \text{ mg L}^{-1}$) à do ibuprofeno ($100\,000 \text{ mg L}^{-1}$), o ácido clofíbrico terá uma maior tendência a ser adsorvido o que também se reflectiu nas cinéticas, onde se verificou que a adsorção do ácido clofíbrico apresenta uma maior velocidade inicial, menor tempo de meia vida e maior percentagem de remoção.

Para o carvão CP, a concentrações elevadas observar-se também maior capacidade de adsorção para o ácido clofíbrico do que para o ibuprofeno. Porém, a concentrações baixas a eficácia na adsorção inverte, sendo que agora o ibuprofeno é o mais adsorvido. Tal pode ser explicado devido a diferença do mecanismo observado na adsorção dos dois compostos pelo carvão comercial CP. O facto de a isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP ser do tipo S, indica que a concentrações baixas não houve ainda a adsorção de moléculas suficientes para favorecer o processo de adsorção. Ao aumentar a concentração do composto em solução, já é possível observar que a quantidade adsorvida começa a tomar valores muito superiores, devido às interacções das moléculas já adsorvidas com as que estão em solução.

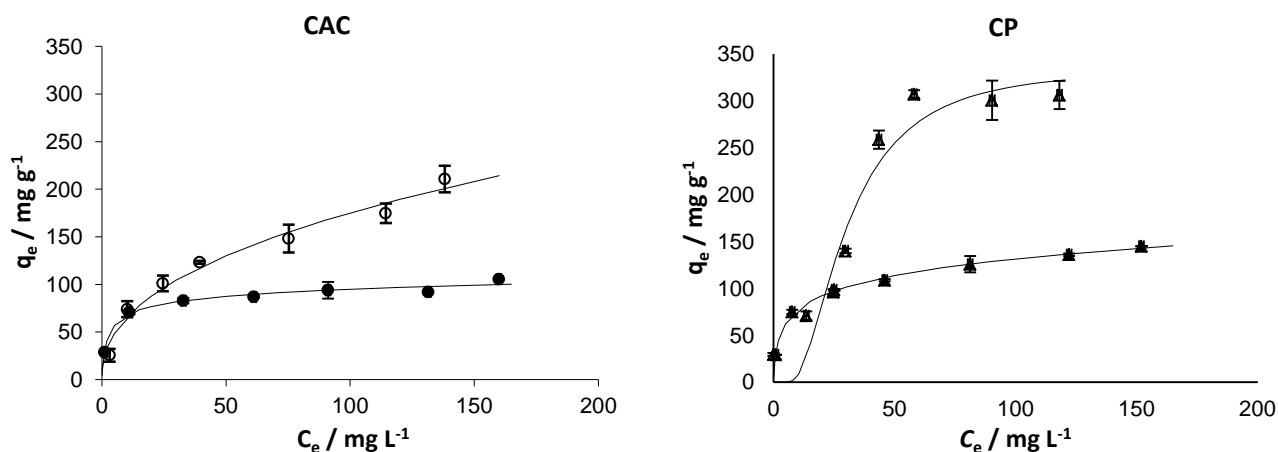


Figura 24 - Isotérmicas de adsorção de ibuprofeno (símbolos cheios) e ácido clofíbrico (símbolos vazios) para os carvões activados CAC e CP a 30 °C apresentando o melhor ajuste dos dados experimentais. A equação de Redlich-Peterson no caso do ibuprofeno, quer com o carvão CAC quer com o CP e quanto ao ácido clofíbrico o melhor ajuste foi da equação de Dubinin-Astakhov no caso do carvão CP e Freundlich no caso do carvão CAC.

Além da menor solubilidade do ácido clofíbrico favorecer a interação do composto com a superfície do carvão activado CAC, é de salientar também que, no sistema ácido clofíbrico-CAC as forças electrostáticas favorecem a interação, enquanto que no sistema ibuprofeno-CAC estas forças são repulsivas (figura 25).

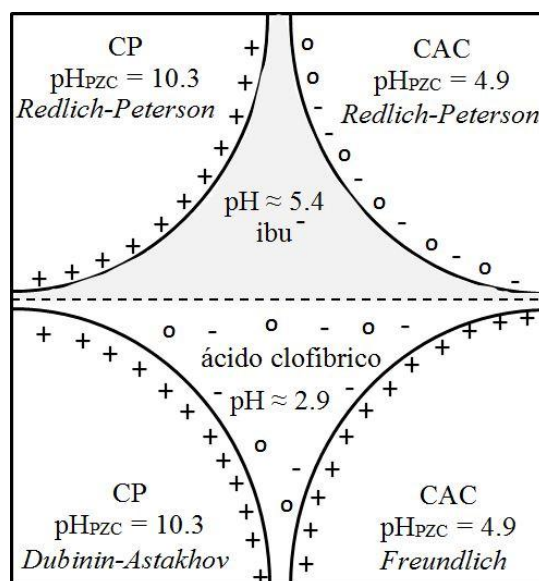


Figura 25 – Esquema representativo das cargas do ibuprofeno e ácido clofíbrico e dos carvões activados utilizados na adsorção destes.

5.4. Influência da dureza da água no processo de adsorção do ácido clofíbrico

5.4.1. Estudo da cinética de adsorção de ácido clofíbrico para diferentes durezas de água

No estudo da influência da dureza da água no processo de adsorção do ácido clofíbrico, utilizou-se como solvente água mili-Q, e duas águas sintéticas com durezas de 80 e 200 mg L⁻¹ de equivalentes de CaCO₃. Na tabela 19 apresenta-se o tipo de água usada como solvente e a designação usada para a referir, no sentido de simplificar a apresentação dos resultados.

Tabela 19 - Tipos de água usadas como solvente e siglas como serão referidas ao longo do presente trabalho.

Tipo de água	Equivalentes de CaCO ₃ (mg L ⁻¹)	Designação
Mili-Q	0	W
Moderadamente dura	80	W80
Dura	200	W200

De forma a estudar a influência da dureza da água no processo de adsorção, efectuou-se primeiramente o estudo cinético de adsorção do ácido clofíbrico em águas com diferentes graus de dureza usando o carvão activado comercial, CP (figura 26). Pela análise das curvas é possível observar que a presença dos iões Ca²⁺ e Mg²⁺, responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afecta significativamente a cinética de adsorção, tendo-se claramente uma maior eficiência na remoção do ácido clofíbrico por adsorção no carvão activado.

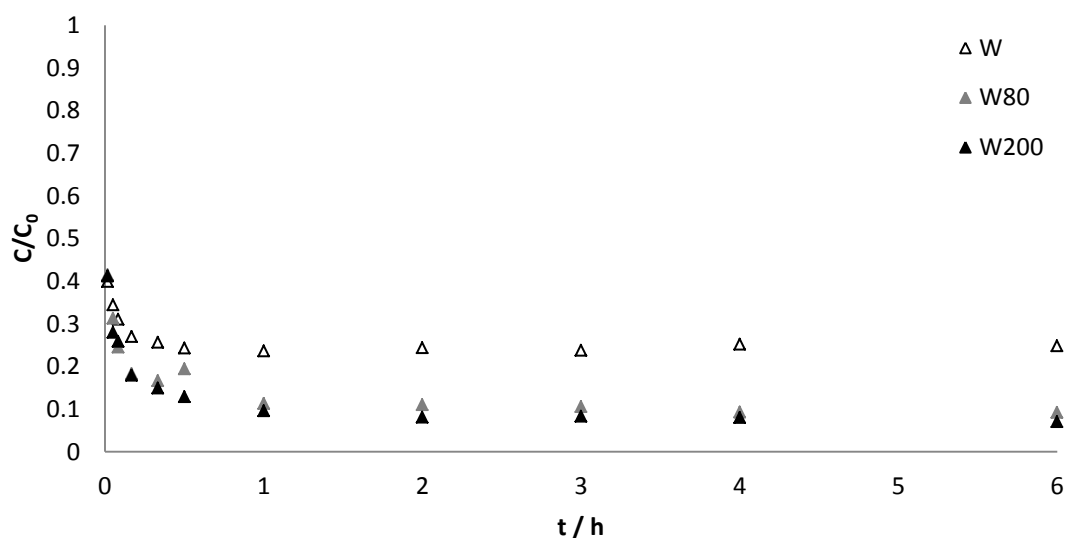


Figura 26 - Resultados cinéticos da adsorção de ácido clofíbrico a 30 °C em águas de diferentes durezas (6 mg de carvão activado (CP) / 9 ml solução [ácido clofíbrico] = 120 mg L⁻¹).

No ajuste dos resultados experimentais obtidos foi testada a equação cinética de pseudo-primeira ordem, equação 4 (Lagergren, 1898), e a equação cinética de pseudo-segunda ordem,

equação 6 (Ho e McKay, 1999). Na tabela 20 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos, sendo possível verificar-se que a adsorção de ácido clofíbrico nas águas com diferentes graus de dureza pelo carvão activado CP obedece à equação de pseudo-segunda ordem ($R^2 \geq 0.999$).

Tabela 20 - Coeficientes de correlação dos ajustes das equações cinéticas de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, para a adsorção de ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza no carvão CP.

Tipo de água	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
	R^2	R^2
W	0.568	0.999
W80	0.659	0.999
W200	0.731	0.999

Os parâmetros cinéticos do ajuste da equação cinética de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza no carvão activado CP. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são calculadas respectivamente, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida e a que permanece em solução no equilíbrio, ambas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e re é a eficiência de remoção.

Tipo de água	k_{p2} ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	R^2	h ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	$t_{1/2}(h)$	$q_{e,calc}$ ($mg\ g^{-1}$)	$C_{e,calc}$ ($mg\ L^{-1}$)	$re^*(\%)$
W	1.776	0.999	33333	0.0041	137.0	28.7	76.1
W80	0.769	0.999	20000	0.0081	161.3	12.5	89.6
W200	0.336	0.999	10000	0.0172	172.4	5.1	95.8

$$*re = \frac{(C_0 - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Com base nos parâmetros apresentados na tabela 21 é possível confirmar as observações previamente apresentadas a partir da análise da representação gráfica das cinéticas de adsorção do ácido clofíbrico no carvão activado CP. De facto, a presença dos iões afecta significativamente a remoção do ácido clofíbrico, levando ao aumento progressivo da eficiência de remoção à medida que a dureza aumenta. Verifica-se um aumento de 15% na eficiência de remoção ao passarmos da água mili-Q para a água moderadamente-dura (W80), sendo este aumento mais significativo do que o que se observa (6%) quando se passa da água moderadamente dura para a água dura (W200).

No que se refere aos parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem apresentados na tabela 21, verifica-se que à medida que a dureza aumenta, a velocidade inicial de adsorção, h , diminui. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) está de acordo com os resultados das velocidades iniciais de adsorção, quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do ácido clofíbrico que será adsorvido no equilíbrio.

Estes resultados indicam que, apesar do aumento da eficiência de remoção com o aumento da dureza da água, a cinética de adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP é gradualmente mais lenta. No sentido de compreender os parâmetros que podem justificar estes resultados, procedeu-se à determinação da solubilidade do ácido clofíbrico com diferentes graus de dureza usadas como solvente, e avaliou-se a adsorção dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no carvão activado CP na presença e ausência de ácido clofíbrico.

Devido ao aumento da eficiência de remoção do ácido clofíbrico na presença dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} realizou-se um teste de solubilidade do ácido clofíbrico nas águas com diferentes graus de dureza, de forma a verificar se esta maior remoção está relacionada com o fenómeno *salting-in* ou *salting-out*. Contudo, a partir dos resultados obtidos para a solubilidade do ácido clofíbrico (tabela 22), é possível observar que a presença dos iões não afecta significativamente a solubilidade do ácido clofíbrico notando-se apenas um ligeiro aumento da solubilidade, ($\approx 4\%$). Este ligeiro aumento da solubilidade pode dever-se à alteração das interações electrostáticas do ácido clofíbrico, uma vez que o aumento da dureza leva uma ligeira diminuição do pH da dissolução (passa de 2.9 a 2.6) e consequentemente ao aumento da percentagem de moléculas protonada.

Tabela 22 - Solubilidade do ácido clofíbrico em água com diferentes graus de dureza.

Dureza (mg L^{-1})	Solubilidade (mg L^{-1})
0	755
80	792
200	784

Deste modo, a maior eficiência de remoção obtida nas águas moderadamente dura e dura não pode ser atribuído à alteração da solubilidade do ácido clofíbrico, uma vez que seria de esperar que o ligeiro aumento da solubilidade levasse à diminuição da eficiência de remoção, sendo isto o oposto dos resultados que se obtiveram.

Com objectivo de avaliar a competição dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} nos centros de adsorção e de verificar como é que a presença do ácido clofíbrico se reflecte na adsorção destes catiões, procedeu-se à sua quantificação após quatro horas em contacto com o carvão CP quer na presença que na ausência de ácido clofíbrico (mesmas condições experimentais dos ensaios de adsorção do ácido clofíbrico). As concentrações dos iões foram determinadas por ICP (do acrónimo inglês para *Inductively Coupled Plasma*), tendo esta análise sido realizada no laboratório de análises da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Os resultados revelaram que não ocorre adsorção dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no carvão CP nem na presença nem na ausência do ácido clofíbrico.

Deste modo, pode concluir-se que a diminuição da velocidade de adsorção do ácido clofíbrico com o aumento da dureza da água não se deve à competição entre os catiões e o ácido clofíbrico nos centros activos de adsorção do carvão activado. De facto, é interessante verificar que a eficiência de remoção aumenta com aumento da dureza da água, apesar de a solubilidade diminuir. Este resultado pode dever-se à alteração da energia de solvatação das moléculas de ácido clofíbrico, que a este pH de solução ($2.6 < \text{pH} < 2.9$) já começam a estar presentes em solução na sua forma desprotonada (ver figura 9). Um estudo previamente realizado revelou que, de facto, a estrutura do ácido clofíbrico parece ser um factor crucial na compreensão do seu mecanismo de adsorção nos carvões activados, visto que a energia de solvatação aumenta significativamente quando passamos da forma protonada para a forma desprotonada (Mestre, Pinto et al., 2010). Uma vez que o aumento da dureza da água tem como consequências a alteração da sua força iónica é de esperar que a presença destes iões interfira também no próprio processo de solvatação das moléculas de ácido clofíbrico presentes em solução. Com o aumento da força iónica passa a haver mais espécies carregadas em solução, consequentemente o solvente água passa a solvatar mais iões, o que poderá contribuir para a diminuição da energia de solvatação do ácido clofíbrico desprotonado.

5.4.2. Estudo das isotérmicas para diferentes durezas de águas

Na realização do estudo da isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico, em águas de diferentes graus de dureza no carvão activado CP (figura 27), foi possível observar que o mecanismo mudou na presença dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas. Em água mili-Q obtém-se uma isotérmica do tipo S, enquanto que nas águas sintéticas o mecanismo de adsorção se altera obtendo-se isotérmicas do tipo L ou F.

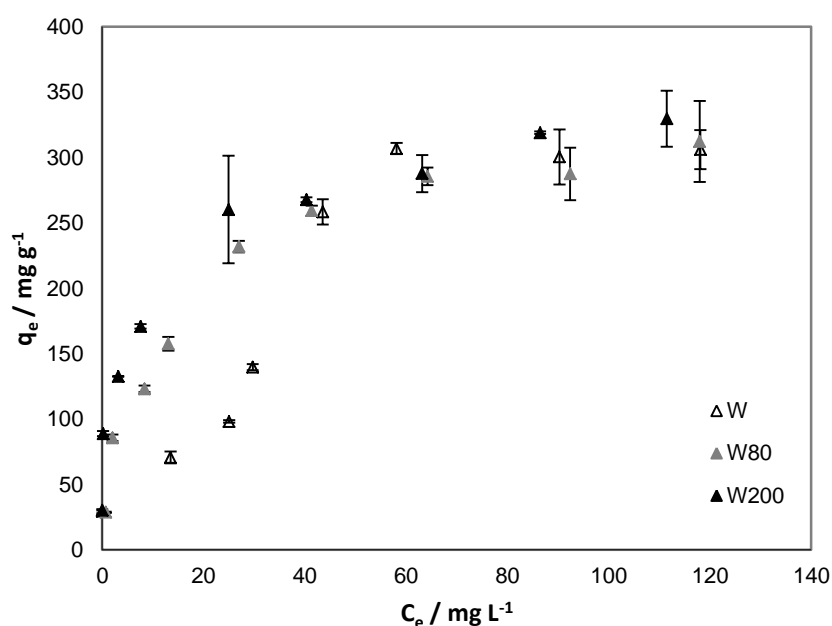


Figura 27 - Isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico pelo carvão activado CP, a 30 °C. Para cada ponto experimental são apresentadas as barras de erro.

Os dados experimentais das isotérmicas de adsorção foram ajustados a diferentes equações, tal como realizado previamente no estudo da adsorção do ibuprofeno e do ácido clofíbrico. Os diferentes modelos isotérmicos ajustados nas suas formas não lineares aos dados experimentais, foram as equações de Langmuir (equação 8), Freundlich (equação 11), Redlich-Peterson (equação 13), Temkin (equação 15), Toth (equação 17) e Dubinin-Astakhov (equação 19). Os resultados apresentam-se na tabela 23. Os valores obtidos em **negrito** representam os melhores ajustes obtidos para águas de diferentes graus de dureza.

Tabela 23 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, Dubinin-Astakhov obtidos pelo ajuste não linear para a adsorção de ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza a 30°C no carvão activado CP, coeficientes de determinação ajustados (\bar{R}^2), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2 , e o χ^2 reduzido, χ^2_{reduzido} .

Parâmetros	Equivalente de CaCO_3 (mg L ⁻¹)		
	0	80	200
<i>Equação de Langmuir</i>			
q_m (mg g ⁻¹)	470.1	336.3	325.3
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0.021	0.08	0.179
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.808	0.970	0.893
χ^2	75.5	34.9	610.8
χ^2_{Reduzido}	2323.0	303.6	1235.5
<i>Equação de Freundlich</i>			
$1/n_F$	0.49	0.331	0.228
K_F (mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹)	33.3	68.2	114.2
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.755	0.95	0.975
χ^2	90.2	11.4	6.4
χ^2_{Reduzido}	2967.3	514.5	284.2
<i>Equação de Redlich-Peterson</i>			
K_R (dm ³ g ⁻¹)	6.2	52.3	1.10E+07
a_R (dm ³ mg ⁻¹)	6.30E-06	0.35	96037.49
b_R	2.590	0.832	0.772
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.843	0.974	0.971
χ^2	61.2	12.8	6.4
χ^2_{Reduzido}	1903.3	266.6	331.5
<i>Equação de Toth</i>			
k_1	5.9	84.7	5.24E+07
k_2	6.28E-15	0.428	2.6
n_T	8.27	0.498	0.098
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.857	0.978	0.967
χ^2	58.7	10.9	12.1
χ^2_{Reduzido}	1739.3	224.9	378.6
<i>Equação de Temkin</i>			
b	21.1	44.4	63.3
A	0.148	1.89	22.39
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.815	0.967	0.935
χ^2	77.1	13.3	35.5
χ^2_{Reduzido}	2239.5	343.8	747.7
<i>Equação de DA</i>			
N_{am} (mg g ⁻¹)	331.1	-	-
E_s (kJ mol ⁻¹)	8655.5	-	-
n_{DA}	5.74	-	-
$\bar{R}^2_{\text{Ajustado}}$	0.91	-	-
χ^2	17.0	-	-
χ^2_{Reduzido}	1220.1	-	-

Os coeficientes de determinação ajustados ($\bar{R}^2_{ajustado}$) e os resultados do teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$) obtidos pela aplicação das equações não lineares em estudo são concordantes ao indicar que a equação DA é a que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos para a adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP em água mili-Q (0 mg L⁻¹ equivalentes de CaCO₃).

No que se refere à água moderadamente dura (80 mg L⁻¹ equivalentes de CaCO₃), a equação de Toth é a que melhor se ajusta, seguida da equação de Redlich-Peterson e da equação de Langmuir, obtendo-se com estas duas últimas ajustes relativamente bons. Contudo, ao analisar os erros associados à determinação de cada parâmetro na aplicação dos modelos (tabela 24), observa-se que a equação de Langmuir é a que apresenta menor erro percentual associado aos parâmetros obtidos, e apesar de que não ser a equação que melhor se ajusta aos dados experimentais, é a que tem maior consistência nos parâmetros obtidos.

Tabela 24 - Análise do erro associado a cada parâmetro obtido na aplicação da equação de Toth, de Redlich-Peterson e de Langmuir aos dados experimentais da isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico na água moderadamente dura.

<i>Toth</i>	
k_1	$84.7 \pm 87.5\%$
k_2	$0.428 \pm 63.3\%$
n_T	$0.498 \pm 39.0\%$
<i>Redlich-Peterson</i>	
K_R (dm ³ g ⁻¹)	$52.3 \pm 45.2\%$
a_R (dm ³ mg ⁻¹)	$0.35 \pm 79.4\%$
b_R	$0.832 \pm 9.3\%$
<i>Langmuir</i>	
q_m (mg g ⁻¹)	$336.3 \pm 4.8\%$
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	$0.08 \pm 18.8\%$

Quanto aos resultados experimentais de adsorção do ácido clofíbrico utilizando a água dura (200 mg L⁻¹ equivalentes de CaCO₃), a equação de Freundlich é a que permite obter melhor ajuste aos pontos experimentais, apresentando-se na tabela 25 os parâmetros do ajuste a esta equação juntamente com os erros associados, que como se pode constatar são inferiores a 10%.

Tabela 25 - Análise do erro associado a cada parâmetro obtido na aplicação da equação de Freundlich aos dados experimentais da isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico na água dura.

<i>Freundlich</i>	
K_F (mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹)	$114.2 \pm 8.2\%$
$1/n_F$	$0.228 \pm 9.5\%$

Os resultados dos ajustes vêm confirmar a análise previamente realizada com base na configuração das isotérmicas obtidas. O aumento da dureza da água leva à alteração do mecanismo de adsorção uma vez de se observar uma isotérmica do tipo S, característica da

ocorrência de interações laterais entre as moléculas de soluto (fenómeno de adsorção cooperativo), obtêm-se isotérmicas do tipo F ou L, características de um processo de adsorção em que há maior afinidade do soluto para o adsorvente. É, no entanto, de realçar que para concentrações de equilíbrio superiores a 40 mg L^{-1} a capacidade de adsorção do carvão para o ácido clofíbrico nas águas de diferentes durezas ensaiadas é semelhante. Deste modo, a influência da força iónica manifesta-se essencialmente a baixas concentrações revelando que para uma aplicação numa água residual, em que este composto está presente na ordem dos ppbs ou ppts, a dureza da água terá um efeito positivo na adsorção do ácido clofíbrico neste carvão activado.

Num estudo realizado previamente (Mestre, Pinto et al., 2010) a obtenção de isotérmicas do tipo S para a adsorção do ácido clofíbrico em carvões activados foi atribuída à elevada energia de solvatação da molécula de ácido clofíbrico desprotonada, o que é indicativo de uma forte interacção do ácido clofíbrico com o solvente, interacção esta que desfavorece o processo de adsorção no carvão devido à blindagem criada pela esfera de solvatação.

É de realçar que o aumento da dureza da água leva à ligeira diminuição do pH (passa de 2.9 a 2.6) da solução e consequentemente à diminuição progressiva da percentagem de moléculas de ácido clofíbrico que se encontram na forma desprotonada. Este facto poderá também justificar parcialmente o facto de se obterem isotérmicas características de maior afinidade entre o soluto e o adsorvente quando se aumenta a dureza da água.

Deste modo, os resultados obtidos no presente estudo parecem indicar que a presença dos cations favorece a interacção entre o soluto e o carvão activado, o que poderá ser devido à diminuição da energia de solvatação do ácido clofíbrico. Contudo, para obter outros dados que permitam fundamentar as interpretações anteriormente apresentadas seria necessário proceder à determinação teórica da energia de solvatação do ácido clofíbrico nas águas de diferentes durezas, à semelhança do que foi realizado no estudo de Mestre et al. (2010).

6. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os carvões activados preparados a partir de resíduos lignocelulósicos removem eficientemente o ibuprofeno e o ácido clofíbrico em solução aquosa. De entre os carvões preparados laboratorialmente a amostra obtida a partir de borras de café foi a que apresentou capacidade de adsorção mais próxima do valor que se obteve com o carvão comercial (CP) usado para fins comparativos.

Na avaliação da capacidade de adsorção dos carvões obtidos laboratorialmente e do carvão comercial para o ibuprofeno, a maior capacidade de adsorção foi obtida com o carvão comercial e com a amostra preparada a partir das borras de café (CFAC). Atendendo ao maior volume de supermicroporos desta última, era espectável que a sua capacidade de remoção fosse superior à da amostra comercial, o que não se verificou. Este facto foi atribuído à presença de grupos azotados na superfície do CFAC o que poderá condicionar a adsorção do ibuprofeno. No que se refere à velocidade de adsorção, apesar de o volume de mesoporos ser semelhante para todas as amostras, verificou-se que a velocidade inicial de adsorção do carvão CP é significativamente superior à dos carvões obtidos a partir dos resíduos. Este resultado poderá ser justificado pelo maior volume de supermicroporos do carvão CP e também pelo facto de, nas condições de trabalho, este material ter uma superfície carregada positivamente, o que favorecerá as interacções electrostáticas com o ibuprofeno que se encontra na sua forma desprotonada.

No estudo da remoção do ácido clofíbrico em solução aquosa, avaliou-se a aplicabilidade do carvão preparado a partir da cortiça (CAC) juntamente com o carvão CP. As eficiências de remoção foram semelhantes verificando-se contudo, que com o carvão comercial a velocidade do processo de adsorção é superior. Os ensaios de equilíbrio revelaram que a adsorção do ácido clofíbrico no carvão CAC apresenta um bom ajuste à equação de Freundlich enquanto os dados experimentais obtidos com o carvão CP foram ajustados à equação de Dubinin-Astakov.

Ao comparar os resultados obtidos na adsorção do ibuprofeno com a adsorção do ácido clofíbrico nos carvões CAC e CP, foi possível concluir que o processo de adsorção deste último é mais rápido e mais extenso. Este resultado poderá ser explicado pelo facto de a solubilidade do ácido clofíbrico ser bastante inferior à do ibuprofeno e ainda devido às forças electrostáticas, que serão atractivas, excepto no caso do sistema ibuprofeno-CAC onde predominará a repulsão. Verifica-se por outro lado que no CAC, a concentrações elevadas, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida é superior à de ibuprofeno, mas a concentrações baixas as quantidades adsorvidas são semelhantes para os dois compostos. No caso do carvão CP o comportamento é diferente pois a concentrações elevadas o carvão tem maior capacidade de adsorção para o ácido clofíbrico do que para o ibuprofeno (quase triplica), mas a concentrações baixas a eficácia na adsorção inverte, sendo o ibuprofeno o composto mais adsorvido.

Este conjunto de resultados permite concluir que para maximizar a eficiência destes dois carvões uma possível aplicação real para remover o ácido clofíbrico em *batch*, o carvão CAC adsorverá maiores quantidades do composto a concentrações menores que 50 mg L⁻¹. Se, pelo contrário, se pretender usar um filtro de carvão activado, após a adsorção das primeiras moléculas de clofíbrico o carvão CP poderá ser utilizado durante um período mais longo pois tem maior capacidade de adsorção para este composto.

Na terceira e última parte deste trabalho, estudou-se a influência da dureza da água na adsorção do ácido clofíbrico no carvão comercial. Os resultados permitem concluir que a presença de iões Ca²⁺ e Mg²⁺, responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afectaram significativamente a adsorção deste composto, aumentando a eficiência e diminuindo a velocidade de remoção. Tal modificação no processo de adsorção devido à presença dos iões inorgânicos não pode ser explicada pela alteração da solubilidade do ácido clofíbrico nem pela possível adsorção competitiva destes, visto que foi demonstrado que não existe adsorção destes iões no carvão activado. A alteração do processo de adsorção do ácido clofíbrico em função da dureza da água poderá ser devida à diminuição da energia de solvatação desta espécie na presença dos iões em solução. Para fundamentar esta hipótese seria necessário proceder à determinação teórica da energia de solvatação do ácido clofíbrico nas águas de diferentes durezas.

Durante todo o estudo foram aplicadas várias funções erro de forma a estudar o ajuste das equações teóricas (que em muitos casos são funções tri-paramétricas) aos dados experimentais. Tal foi essencial para a determinação da equação que melhor se ajusta aos dados experimentais, normalizando os graus de liberdade. Os resultados obtidos e a literatura consultada revelaram que este é um campo de trabalho actual e que deverá continuar a ser explorado, uma vez que é crucial para um conhecimento do comportamento de adsorção dos contaminantes nos carvões activados. Sendo portanto essencial que se proceda ao ajuste das equações na sua forma linear e não linear a fim de se obterem os melhores ajustes e de se avaliar a concordâncias entre os resultados obtidos com os diferentes modelos.

Como comentário final pode referir-se, que os resultados obtidos ao longo deste trabalho demonstram que os carvões obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos poderão vir a ser usados com sucesso na remoção de poluentes emergentes (especificamente ibuprofeno e ácido clofíbrico) em estações de tratamento de águas. Verificou-se ainda que na presença de alguns iões, como o Ca²⁺ e Mg²⁺, que estarão presentes nas condições reais das estações de tratamento de águas, observa-se uma maior eficiência na remoção do ácido clofíbrico por adsorção em carvão activado.

7. Perspectivas de trabalho futuro

- No estudo das cinéticas de adsorção realizado ao longo do trabalho, foi sempre aplicado a equação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Estas equações diferenciais foram utilizadas a partir do rearranjo linear proveniente da sua integração para as condições limite $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_t$ quando $t=t$. Para trabalhos futuros, seria interessante tentar ajustar as equações cinéticas na sua forma diferencial aos dados experimentais, de forma a estudar possíveis diferenças nos resultados obtidos dos ajustes, e/ou ainda, estudar a aplicação das equações já integradas mas na sua forma não linear. Deste modo seria possível determinar os parâmetros (tal como realizado no estudo das isotérmicas de adsorção com o programa *Origin*) por minimização da função qui-quadrado reduzido, visto que na aplicação dos dados experimentais os ajustes nem sempre têm o mesmo número de pontos, estando assim a função qui-quadrado normalizando os graus de liberdade.
- No que se refere às funções de erro, aos parâmetros apresentados na presente tese foram obtidos por minimizações da função de erro qui-quadrado reduzido, contudo os ajustes podem ser realizados por minimizações de outras funções erros de forma a analisar a que permite o melhor ajuste aos dados experimentais.
- O estudo realizado neste trabalho foi abordado no ponto de vista académico, tendo-se trabalhado com águas com pH mais ácido do que o que se tem em águas residuais. Torna-se assim pertinente a realização do mesmo estudo com águas sintéticas a pH mais próximo do que se tem nas estações de tratamento de águas, de forma a avaliar as potencialidades destes carvões em condições mais próximas das reais.
- Novamente, no ponto de vista académico foi muito importante o estudo da adsorção de dois contaminantes distintos da classe dos PPCPs em carvões activados, porém, seria muito interessante realizar o estudo de adsorção simultânea de mais compostos desta classe de poluentes. Deste modo, seria possível avaliar eventuais adsorções competitivas e a eficiência efectiva dos materiais numa água sintética cuja composição seria mais próxima da realidade das estações de tratamento.
- O estudo do efeito da dureza da água ainda têm muito por desvendar, é um campo novo, e junto com o estudo da alcalinidade (não realizado no presente trabalho) é muito inovador, seria mais um passo para laboratorialmente nos aproximarmos da realidade.
- Apesar do enorme erro associado ao estudo a baixas concentrações, seria muito interessante trabalhar na gama de concentrações próximas da realidade dos sistemas de tratamento de águas.

8. Bibliografia

- Ahmaruzzaman, M. (2008). "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review." Advances in Colloid and Interface Science **143**(1-2): 48-67.
- Allen, S. J., Q. Gan, R. Matthews e P. A. Johnson (2003). "Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu." Bioresource Technology **88**(2): 143-152.
- Allen, S. J., G. McKay e J. F. Porter (2004). "Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems." Journal of Colloid and Interface Science **280**(2): 322-333.
- Amaral, A. L., Y. P. Ginoris, A. Nicolau, M. A. Z. Coelho e E. C. Ferreira (2008). "Stalked protozoa identification by image analysis and multivariable statistical techniques." Analytical and Bioanalytical Chemistry **391**(4): 1321-1325.
- Babel, S. e T. A. Kurniawan (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review." Journal of Hazardous Materials **97**(1-3): 219-243.
- Balbuena, P. B. e K. E. Gubbins (1993). "Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores." Langmuir **9**(7): 1801-1814.
- Bandosz, T. J. e C. O. Ania (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Em T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 159-229.
- Bandosz, T. J., K. Kante, C. Nieto-Delgado e J. R. Rangel-Mendez (2012). "Spent coffee-based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process." Journal of Hazardous Materials **201-202**: 141-147.
- Barcelo, D. (2003). "Emerging pollutants in water analysis." Trac-Trends in Analytical Chemistry **22**(10): XIV-XVI.
- Bercic, G., A. Pintar e J. Levec (1996). "Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms." Industrial & Engineering Chemistry Research **35**(12): 4619-4625.
- Black, P., M. B. Max, P. Desjardins, T. Norwood, A. Ardia e T. Pallotta (2002). "A randomized, double-blind, placebo-controlled comparison of the analgesic efficacy, onset of action, and tolerability of ibuprofen arginate and ibuprofen in postoperative dental pain." Clinical Therapeutics **24**(7): 1072-1089.
- Boonamnuyvitaya, V., C. Y. Chaiya, W. Tanthapanichakoon e S. Jarudilokkul (2004). "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay." Separation and Purification Technology **35**(1): 11-22.
- Boonamnuyvitaya, V., S. Sae-ung e W. Tanthapanichakoon (2005). "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde." Separation and Purification Technology **42**(2): 159-168.
- Breslow, R. e T. Guo (1990). "SURFACE-TENSION MEASUREMENTS SHOW THAT CHAOTROPIC SALTING-IN DENATURANTS ARE NOT JUST WATER-STRUCTURE BREAKERS." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **87**(1): 167-169.
- Brunauer, S., L. S. Deming, W. E. Deming e E. Teller (1940). "On a theory of the van der Waals adsorption of gases." Journal of the American Chemical Society **62**: 1723-1732.
- Buser, H. R., M. D. Muller e N. Theobald (1998). "Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea." Environmental Science & Technology **32**(1): 188-192.

- Cabrita, I., B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho e C. O. Ania (2010). "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues." Chemical Engineering Journal **163**(3): 249-255.
- Carballa, M., F. Omil e J. M. Lema (2008). "Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage." Chemosphere **72**(8): 1118-1123.
- Carvalho, A. P., B. Cardoso, J. Pires e M. B. de Carvalho (2003). "Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH." Carbon **41**(14): 2873-2876.
- Carvalho, A. P., M. Gomes, A. S. Mestre, J. Pires e M. Brotas de Carvalho (2004). "Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components." Carbon **42**(3): 672-674.
- Carvalho, A. P., A. S. Mestre, J. Pires, M. L. Pinto e M. E. Rosa (2006). "Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours." Microporous and Mesoporous Materials **93**(1-3): 226-231.
- Chang, H. S., K. H. Choo, B. Lee e S. J. Choi (2009). "The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water." Journal of Hazardous Materials **172**(1): 1-12.
- Chen, S. X., Liu, Jr. e H. M. Zeng (2005). "Structure and antibacterial activity of silver-supporting activated carbon fibers." Journal of Materials Science **40**(23): 6223-6231.
- Cho, H. H., H. Huang e K. Schwab (2011). "Effects of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes." Langmuir **27**(21): 12960-12967.
- Clayton, W. (1926). "Capillary and colloid chemistry. By Prof. H. Freundlich. Translated by H. Stafford Hatfield, B.Sc., Ph.D. pp. xv+883. London: Methuen and Co., Ltd., 1926. Price: 50s." Journal of the Society of Chemical Industry **45**(44): 797-798.
- Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." Bioresource Technology **97**(9): 1061-1085.
- Cunningham, V. L., M. Buzby, T. Hutchinson, F. Mastrocco, N. Parke e N. Roden (2006). "Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: Next steps." Environmental Science & Technology **40**(11): 3456-3462.
- Daniels, S., S. Reader, P. Berry e M. Goulder (2009). "Onset of analgesia with sodium ibuprofen, ibuprofen acid incorporating poloxamer and acetaminophen—a single-dose, double-blind, placebo-controlled study in patients with post-operative dental pain." European Journal of Clinical Pharmacology **65**(4): 343-353.
- Daughton, C. G. e T. A. Ternes (1999). "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?" Environ Health Perspect **107**(Suppl 6).
- Davies, N. M. (1998). "Clinical pharmacokinetics of ibuprofen - The first 30 years." Clinical Pharmacokinetics **34**(2): 101-154.
- Debska, J., A. Kot-Wasik e J. Namiesnik (2004). "Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment." Critical Reviews in Analytical Chemistry **34**(1): 51-67.
- Denoyel, R., F. Rouquerol e J. Rouquerol (2008). Chapter Twelve - Porous Texture and Surface Characterization from Liquid-Solid Interactions: Immersion Calorimetry and Adsorption from Solution. Adsorption by Carbons. J. B. Eduardo and M. D. T. Juan. Amsterdam, Elsevier: 273-300.
- Desjardins, P., P. Black, M. Papageorge, T. Norwood, D. D. Shen, L. Norris e A. Ardia (2002). "Ibuprofen arginate provides effective relief from postoperative dental pain with a more

- rapid onset of action than ibuprofen." European Journal of Clinical Pharmacology **58**(6): 387-394.
- Dewland, P. M., S. Reader e P. Berry (2009). "Bioavailability of ibuprofen following oral administration of standard ibuprofen, sodium ibuprofen or ibuprofen acid incorporating poloxamer in healthy volunteers." BMC clinical pharmacology **9**: 19.
- Diamond, J. M., H. A. Latimer, K. R. Munkittrick, K. W. Thornton, S. M. Bartell e K. A. Kidd (2011). "Prioritizing contaminants of emerging concern for ecological screening assessments." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(11): 2385-2394.
- Dubinin, M. M. (1979). "Microporous structures of carbonaceous adsorbents. Em S.J. Gregg, K.S.W. Sing, et al. (Ed.), Characterization of porous solids. London: Society of Chemical Industry, 1-11."
- Environmental Protection Agency (2001). A Citizen's Guide to Activated Carbon Treatment, EPA: EPA 542-F-501-020.
- Ferrari, B., N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio e J. Garric (2003). "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac." Ecotoxicology and Environmental Safety **55**(3): 359-370.
- Foo, K. Y. e B. H. Hameed (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." Chemical Engineering Journal **156**(1): 2-10.
- Furmaniak, S., A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk e P. J. F. Harris (2011). "The influence of the carbon surface chemical composition on Dubinin-Astakhov equation parameters calculated from SF(6) adsorption data-grand canonical Monte Carlo simulation." Journal of Physics-Condensed Matter **23**(39).
- Gil, L. (1997). "Cork powder waste: An overview." Biomass and Bioenergy **13**(1-2): 59-61.
- Heberer, T. e H. J. Stan (1997). "Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **67**(1-4): 113-123.
- Helmer, R., I. Hespanhol, U. N. E. Programme, W. Supply, S. C. Council e W. H. Organization (1997). Water pollution control: a guide to the use of water quality management principles, E & FN Spon.
- Henschel, K. P., A. Wenzel, M. Diedrich e A. Flidner (1997). "Environmental hazard assessment of pharmaceuticals." Regulatory Toxicology and Pharmacology **25**(3): 220-225.
- Ho, Y. S. (2004). "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions." Scientometrics **59**(1): 171-177.
- Ho, Y. S. (2004). "Selection of optimum sorption isotherm " Carbon **42**(10): 2115-2116.
- Ho, Y. S. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems." Journal of Hazardous Materials **136**(3): 681-689.
- Ho, Y. S. e G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." Process Biochemistry **34**(5): 451-465.
- Ho, Y. S., J. F. Porter e G. McKay (2002). "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems." Water Air and Soil Pollution **141**(1-4): 1-33.
- Ikehata, K., N. J. Naghashkar e M. G. Ei-Din (2006). "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review." Ozone-Science & Engineering **28**(6): 353-414.

- Jones, O. A. H., N. Voulvoulis e J. N. Lester (2001). "Human pharmaceuticals in the aquatic environment - A review." Environmental Technology **22**(12): 1383-1394.
- Jossens, L., J. M. Prausnitz, W. Fritz, E. U. Schlunder e A. L. Myers (1978). "THERMODYNAMICS OF MULTI-SOLUTE ADSORPTION FROM DILUTE AQUEOUS-SOLUTIONS." Chemical Engineering Science **33**(8): 1097-1106.
- Juang, R. S., F. C. Wu e R. L. Tseng (1996). "Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers." Journal of Chemical and Engineering Data **41**(3): 487-492.
- Klavarioti, M., D. Mantzavinos e D. Kassinos (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." Environment International **35**(2): 402-417.
- Kurniawan, T. A., W. H. Lo e M. E. T. Sillanpaa (2011). "Treatment of Contaminated Water Laden with 4-Chlorophenol using Coconut Shell Waste-Based Activated Carbon Modified with Chemical Agents." Separation Science and Technology **46**(3): 460-472.
- Lagergren, S. Y. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.
- Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." Journal of the American Chemical Society **40**: 1361-1403.
- Lednicer, D. (2008). Strategies for organic drug synthesis and design, John Wiley & Sons.
- Liu, Y., F. Wang e T. W. Tan (2009). "Cyclic Resolution of Racemic Ibuprofen via Coupled Efficient Lipase and Acid-Base Catalysis." Chirality **21**(3): 349-353.
- Lundelius, E. F. (1920). "Adsorption and solubility." Kolloid Zeitschrift **26**, 145-151."
- Marsh, H. e F. Rodríguez-Reinoso (2006). Activated carbon, Elsevier.
- Mestre, A. S., A. S. Bexiga, M. Proenca, M. Andrade, M. L. Pinto, I. Matos, I. M. Fonseca e A. P. Carvalho (2011). "Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution." Bioresource Technology **102**(17): 8253-8260.
- Mestre, A. S., M. L. Pinto, J. Pires, J. M. F. Nogueira e A. P. Carvalho (2010). "Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons." Carbon **48**(4): 972-980.
- Mestre, A. S., J. Pires, J. M. F. Nogueira e A. P. Carvalho (2007). "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen." Carbon **45**(10): 1979-1988.
- Mestre, A. S., J. Pires, J. M. F. Nogueira, J. B. Parra, A. P. Carvalho e C. O. Ania (2009). "Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure." Bioresource Technology **100**(5): 1720-1726.
- Mestre, A. S. D. (2009). Carvões ativados a partir da cortiça:avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas. Tese de doutoramento, Química (Química Tecnológica), 2010, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências
- Mohammad I, E.-K. (2008). "Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options." Journal of Hazardous Materials **158**(1): 73-87.
- Mohan, D. e K. P. Singh (2002). "Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste." Water Research **36**(9): 2304-2318.
- Mohan, D., K. P. Singh, S. Sinha e D. Gosh (2005). "Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials." Carbon **43**(8): 1680-1693.

- Moreno-Castilla, C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials." Carbon **42**(1): 83-94.
- Oliveira, L. S., A. S. Franca, T. M. Alves e S. D. F. Rocha (2008). "Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters." Journal of Hazardous Materials **155**(3): 507-512.
- Pfluger, P. e D. R. Dietrich (2001). Effects on pharmaceuticals in the environment - an overview and principle considerations. Berlin, Springer-Verlag Berlin.
- Pinto, M. s. L., A. S. Mestre, A. P. Carvalho e J. o. Pires (2010). "Comparison of Methods to Obtain Micropore Size Distributions of Carbonaceous Materials from CO₂ Adsorption Based on the Dubinin–Radushkevich Isotherm." Industrial & Engineering Chemistry Research **49**(10): 4726-4730.
- Proença, M. S. F. (2011). "Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas. Tese Mestrado, Lisboa 2011. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento e Química, Universidade Nova de Lisboa."
- Redlich, O. e D. L. Peterson (1959). "A USEFUL ADSORPTION ISOTHERM." Journal of Physical Chemistry **63**(6): 1024-1024.
- Richard, D., M. D. D. Nunez e D. Schweich (2009). "Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms." Chemical Engineering Journal **148**(1): 1-7.
- Rufford, T. E., D. Hulicova-Jurcakova, Z. H. Zhu e G. Q. Lu (2008). "Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors." Electrochemistry Communications **10**(10): 1594-1597.
- Ruiz, B., I. Cabrita, A. S. Mestre, J. B. Parra, J. Pires, A. P. Carvalho e C. O. Ania (2010). "Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution." Applied Surface Science **256**(17): 5171-5175.
- Runnalls, T. J., D. N. Hala e J. P. Sumpter (2007). "Preliminary studies into the effects of the human pharmaceutical Clofibrilic acid on sperm parameters in adult Fathead minnow." Aquatic Toxicology **84**(1): 111-118.
- Schulman, L. J., E. V. Sargent, B. D. Naumann, E. C. Faria, D. G. Dolan e J. P. Wargo (2002). "A human health risk assessment of pharmaceuticals in the aquatic environment." Human and Ecological Risk Assessment **8**(4): 657-680.
- Sebastine, I. M. e R. J. Wakeman (2003). "Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK." Process Safety and Environmental Protection **81**(B4): 229-235.
- Sigma-Aldrich. "Ibuprofen sodium salt." from http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONC_AT_PNO&N4=I1892|FLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol e T. Siemieniewska (1985). "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE-AREA AND POROSITY (RECOMMENDATIONS 1984)." Pure and Applied Chemistry **57**(4): 603-619.
- Stewart, J. J. P. (1989a). "OPTIMIZATION OF PARAMETERS FOR SEMIEMPIRICAL METHODS .1. METHOD." Journal of Computational Chemistry **10**(2): 209-220.
- Stewart, J. J. P. (1989b). "OPTIMIZATION OF PARAMETERS FOR SEMIEMPIRICAL METHODS .2. APPLICATIONS." Journal of Computational Chemistry **10**(2): 221-264.

- Stumpf, M., T. A. Ternes, R. D. Wilken, S. V. Rodrigues e W. Baumann (1999). "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil." Science of the Total Environment **225**(1-2): 135-141.
- Tchobanoglous, G., F. L. Burton, H. D. Stensel, Metcalf e Eddy (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse, McGraw-Hill.
- Temkin, M. e V. Pyzhev (1940). "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts." Acta Physicochimica Urss **12**(3): 327-356.
- Ternes, T. A., M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H. J. Brauch, B. H. Gulde, G. Preuss, U. Wilme e N. Z. Seibert (2002). "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment." Environmental Science & Technology **36**(17): 3855-3863.
- Thomas, H. (2002). "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data." Toxicology Letters **131**(1-2): 5-17.
- Trucks, G., M. Frisch e K. B. Wiberg (2003). "On the relative accuracy of TDDFT." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **225**: U712-U712.
- Walker, G. M. e L. R. Weatherley (1999). "Kinetics of acid dye adsorption on GAC." Water Research **33**(8): 1895-1899.
- Weiner, E. R. (2000). Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals, Lewis Pub.
- Whiteside, T. S., S. H. Hilal e L. A. Carreira (2006). "Estimation of phosphate ester hydrolysis rate constants. I. Alkaline hydrolysis." Qsar & Combinatorial Science **25**(2): 123-133.
- Williams, K., R. Day, R. Knihinicki e A. Duffield (1986). "THE STEREOSELECTIVE UPTAKE OF IBUPROFEN ENANTIOMERS INTO ADIPOSE-TISSUE." Biochemical Pharmacology **35**(19): 3403-3405.
- Xie, W.-H., W.-Y. Shiu e D. Mackay (1997). "A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater." Marine Environmental Research **44**(4): 429-444.
- Zorita, S., L. Martensson e L. Mathiasson (2009). "Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden." Science of the Total Environment **407**(8): 2760-2770.

9. Anexos

9.1. Preparação das águas sintéticas

As concentrações de iões de cálcio e magnésio são convertidos em concentrações equivalentes de CaCO_3 como se segue:

1. Determinar o peso equivalente de Ca^{2+} , Mg^{2+} e CaCO_3 .

$$\text{peso eq.} = \frac{\text{Peso molecular ou atómico}}{\text{Magnitude da carga iônica ou número de oxidação}}$$

$$\text{peso eq. de } \text{Ca}^{2+} = \frac{40.08}{2} = 20.04$$

$$\text{peso eq. de } \text{Mg}^{2+} = \frac{24.31}{2} = 12.15$$

$$\text{peso eq. de } \text{CaCO}_3 = \frac{100.09}{2} = 50.04$$

2. Determinar os factores multiplicativos para obter a concentração equivalente de CaCO_3 .

$$\text{factor multiplicativo de } \text{Ca}^{2+} = \frac{\text{peso eq. de } \text{CaCO}_3}{\text{peso eq. de } \text{Ca}^{2+}} = \frac{50.04}{20.04} = 2.497$$

$$\text{factor multiplicativo de } \text{Mg}^{2+} = \frac{\text{peso eq. de } \text{CaCO}_3}{\text{peso eq. de } \text{Mg}^{2+}} = \frac{50.04}{12.15} = 4.118$$

3. Calcular a dureza total.

$$\text{Dureza total (como } \text{CaCO}_3) = 2.497[\text{Ca}^{2+}, \text{mgL}^{-1}] + 4.118[\text{Mg}^{2+}, \text{mgL}^{-1}] \quad \text{Eq.1}$$

A equação 1 pode ser usada para calcular a dureza sempre que as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} sejam conhecidas. Para o estudo em questão a relação molar do cálcio e o magnésio é de 1.5

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]} = 1.5$$

9.2. Tabelas dos ensaios de adsorção em fase líquida

9.2.1. Adsorção de ibuprofeno

9.2.1.1. Cinéticas de adsorção

Tabela 26 - Dados das cinéticas de adsorção de ibuprofeno respectivamente no carvão CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

CP		CAC		CFAC		SAC	
<i>tempo h</i>	$q_e \text{ mg g}^{-1}$	<i>tempo h</i>	$q_e \text{ mg g}^{-1}$	<i>tempo h</i>	$q_e \text{ mg g}^{-1}$	<i>tempo h</i>	$q_e \text{ mg g}^{-1}$
0.017	49.376	0.017	27.539	0.017	37.201	0.017	14.638
0.050	57.017	0.050	36.941	0.050	50.323	0.050	22.975
0.083	67.483	0.083	47.626	0.083	52.867	0.083	24.310
0.167	77.600	0.167	57.033	0.167	60.235	0.167	31.712
0.333	85.746	0.333	62.499	0.333	78.498	0.333	29.458
0.500	86.694	0.500	69.328	0.500	75.769	0.500	35.784
1.000	95.840	1.000	78.354	1.000	89.050	1.000	43.388
2.000	103.447	2.000	75.778	2.000	97.461	2.000	44.777
3.000	108.951	3.000	91.909	3.000	96.387	3.000	49.631
4.000	101.660	4.000	85.985	4.000	105.544	4.000	56.731
6.000	98.872	6.000	76.250	6.000	102.373	6.000	50.920
24.000	102.693	24.000	89.693	24.000	104.952	24.000	62.696

Tabela 27 – Continuação dos dados das cinéticas de adsorção de ibuprofeno respectivamente no carvão CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

CP		CAC		CFAC		SAC	
<i>tempo h</i>	C/C_0	<i>tempo h</i>	C/C_0	<i>tempo h</i>	C/C_0	<i>tempo h</i>	C/C_0
0.017	0.722	0.017	0.849	0.017	0.800	0.017	0.921
0.050	0.672	0.050	0.790	0.050	0.720	0.050	0.872
0.083	0.638	0.083	0.733	0.083	0.691	0.083	0.868
0.167	0.575	0.167	0.686	0.167	0.677	0.167	0.829
0.333	0.532	0.333	0.642	0.333	0.576	0.333	0.840
0.500	0.519	0.500	0.619	0.500	0.561	0.500	0.809
1.000	0.475	1.000	0.579	1.000	0.509	1.000	0.758
2.000	0.427	2.000	0.587	2.000	0.463	2.000	0.756
3.000	0.406	3.000	0.498	3.000	0.443	3.000	0.732
4.000	0.423	4.000	0.528	4.000	0.433	4.000	0.693
6.000	0.444	6.000	0.563	6.000	0.431	6.000	0.717
24.000	0.432	24.000	0.494	24.000	0.397	24.000	0.650

9.2.1.2. Isotérmicas de adsorção

Tabela 28 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ibuprofeno respectivamente para o CP, CAC, CFAC e SAC a 30°C.

CP		CAC		CFAC		SAC	
C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹
0.971	29.042	1.078	28.791	0.931	28.802	1.489	27.861
7.716	74.781	11.106	70.902	9.882	71.681	11.084	48.594
24.785	96.081	32.861	82.893	26.982	90.894	22.319	51.642
45.935	108.583	61.199	86.879	51.618	104.510	52.389	54.874
81.214	125.757	91.137	93.912	124.244	131.891	79.577	61.284
122.079	135.861	131.498	92.130	154.842	136.526	98.827	66.390
152.029	144.860	160.000	105.487			163.670	77.822

9.2.2. Adsorção de ácido clofibríco em água mili-Q

9.2.2.1. Cinéticas de adsorção

Tabela 29 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofibríco respectivamente no carvão CP e CAC a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm e pH à volta de 3.

CP		CAC	
<i>tempo h</i>	q_e mg g ⁻¹	<i>tempo h</i>	q_e mg g ⁻¹
0.017	110.449	0.017	57.130
0.050	124.240	0.050	74.607
0.083	131.104	0.083	79.384
0.167	127.572	0.167	96.902
0.333	132.543	0.333	92.870
0.500	138.906	0.500	112.352
1.000	139.478	1.000	112.995
2.000	137.033	2.000	130.889
3.000	135.583	3.000	127.779
4.000	138.050	4.000	122.244
6.000	134.603	6.000	114.662
24.000	130.985	24.000	110.584

9.2.2.2. Isotérmicas de adsorção

Tabela 30 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para o CP e CAC a 30°C e pH à volta de 3.

CP		CAC	
C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹
0.000	29.491	3.136	25.585
13.500	70.718	10.227	74.009
25.068	98.248	24.614	101.133
29.727	139.787	39.432	123.352
43.545	258.512	75.273	148.198
58.114	307.00	114.394	174.683
90.288	300.486	138.136	210.658
118.114	306.131		

9.2.3. Estudo do efeito da dureza da água na adsorção de ácido clofíbrico pelo carvão activado CP

9.2.3.1. Cinéticas de adsorção

Tabela 31 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico para diferentes graus de dureza de água a 30°C para uma concentração inicial constante de 120ppm. Com pH=3 para 0 mg.L⁻¹ de CaCO₃, pH=2,8 para 80 mg.L⁻¹ de CaCO₃ e pH=2,6 para 200 mg.L⁻¹ de CaCO₃.

0 mg L ⁻¹ de CaCO ₃		80 mg L ⁻¹ de CaCO ₃		200 mg L ⁻¹ de CaCO ₃	
<i>tempo h</i>	q_e mg g ⁻¹	<i>tempo h</i>	q_e mg g ⁻¹	<i>tempo h</i>	q_e mg g ⁻¹
0.017	110.449	0.017	105.887	0.017	106.230
0.050	124.240	0.050	125.016	0.050	131.691
0.083	131.104	0.083	132.979	0.083	136.213
0.167	127.572	0.167	150.667	0.167	148.874
0.333	132.543	0.333	153.982	0.333	152.839
0.500	138.906	0.500	144.918	0.500	160.986
1.000	139.478	1.000	163.154	1.000	163.148
2.000	137.033	2.000	158.317	2.000	167.017
3.000	135.583	3.000	164.275	3.000	165.890
4.000	138.050	4.000	155.986	4.000	169.678
6.000	134.603	6.000	160.049	6.000	170.930
24.000	130.985	24.000	163.095	24.000	175.133

9.2.3.2. Isotérmicas de adsorção

Tabela 32 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico para diferentes graus de dureza de água a 30°C. Com pH à volta de 3 para 0 mg.L⁻¹ de CaCO₃, pH à volta de 2,9 para 80 mg.L⁻¹ de CaCO₃ e pH à volta de 2,7 para 200 mg.L⁻¹ de CaCO₃.

0 mg L ⁻¹ de CaCO ₃		80 mg L ⁻¹ de CaCO ₃		200 mg L ⁻¹ de CaCO ₃	
C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	C_e mg g ⁻¹	q_e mg g ⁻¹
0.000	29.491	0.705	28.804	0.000	30.273
13.500	70.718	2.023	85.712	0.182	88.948
25.068	98.248	8.341	123.167	3.182	132.765
29.727	139.787	13.045	157.702	7.568	170.929
43.545	258.512	26.977	232.000	24.955	260.262
58.114	307.00	41.364	259.362	40.318	267.793
90.288	300.486	64.227	285.674	63.182	287.776
118.114	306.131	92.409	287.558	86.477	319.079
		117.977	312.447	111.477	329.812

9.3. Rectas de calibração para a determinação da quantidade de analito por espectrofotometria UV-vis.

9.3.1. Ibuprofeno

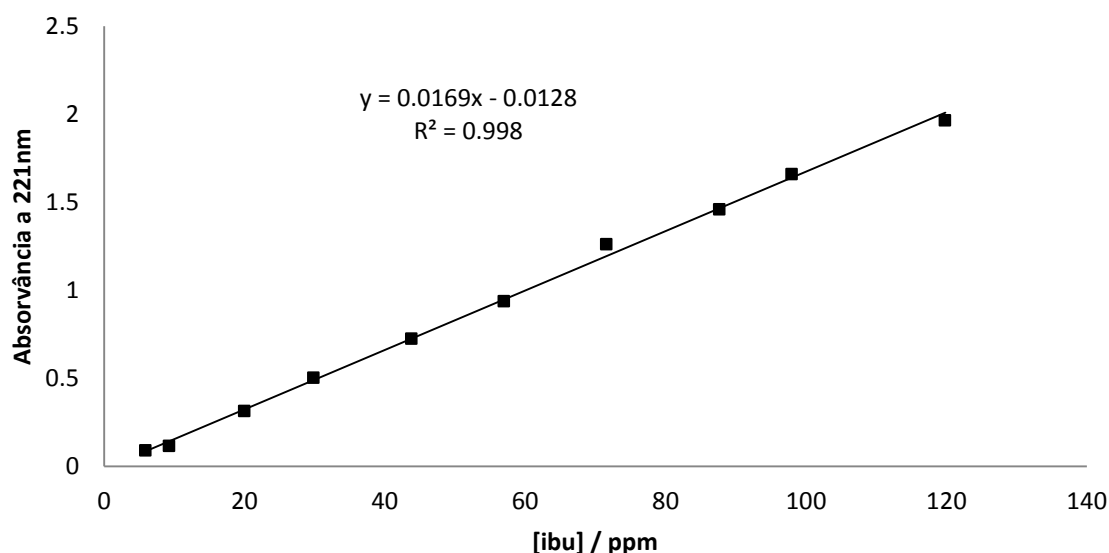


Figura 28 - Recta de calibração para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução.

9.3.2. Ácido Clofíbrico

9.3.2.1. Água mili-Q, 0 mg.L⁻¹ de CaCO₃

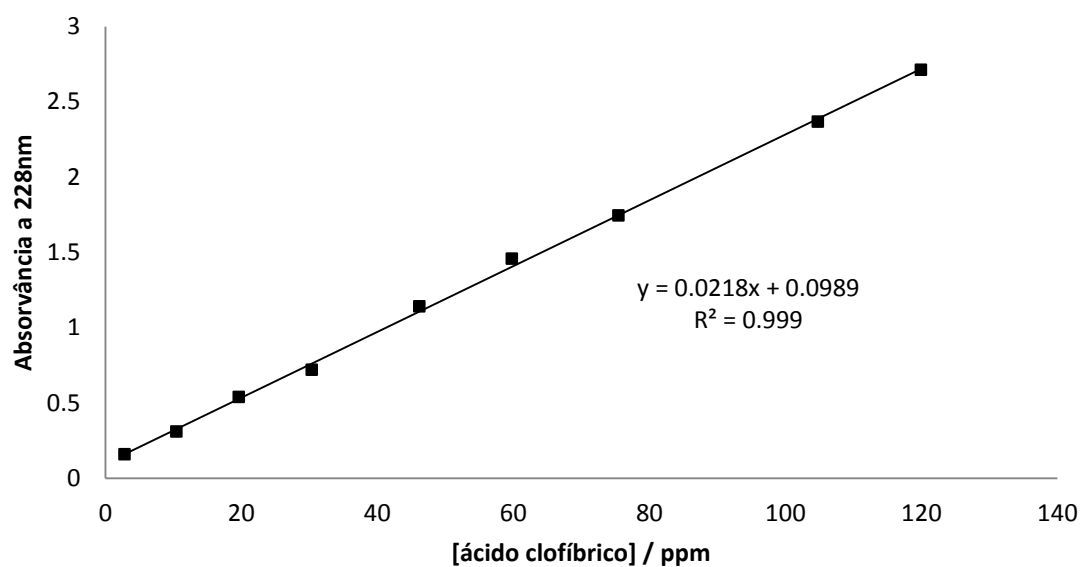


Figura 29 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q.

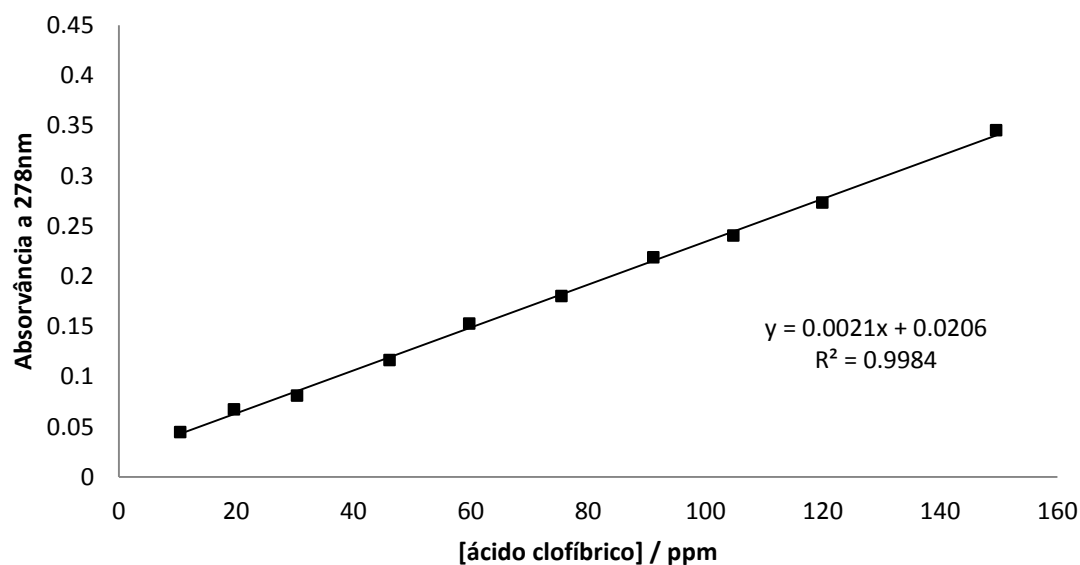


Figura 30 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q.

9.3.2.2. Água moderadamente dura, 80 mg L⁻¹ de CaCO₃

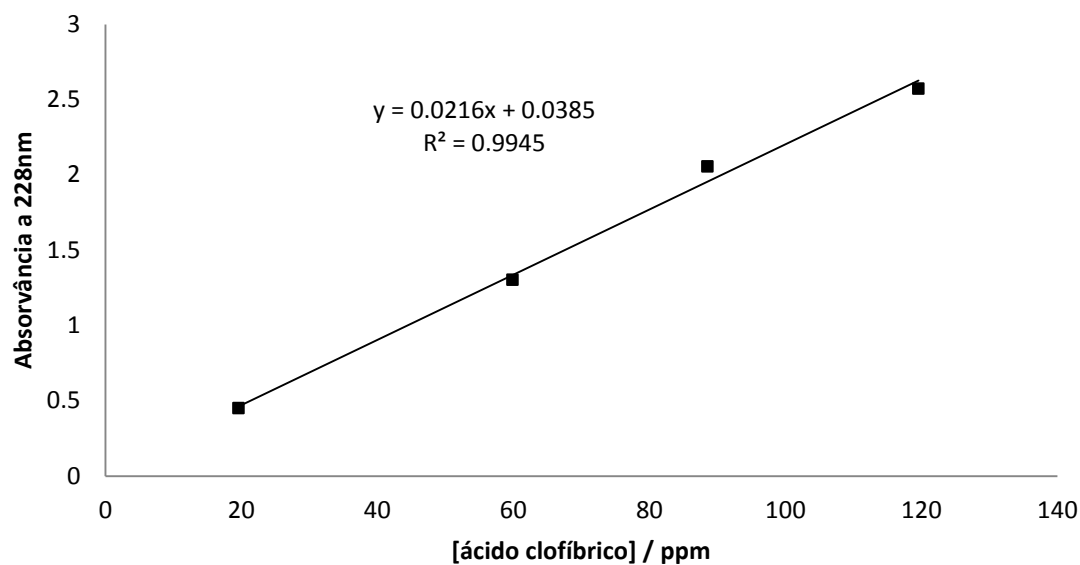


Figura 31 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofibríco em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L⁻¹ CaCO₃.

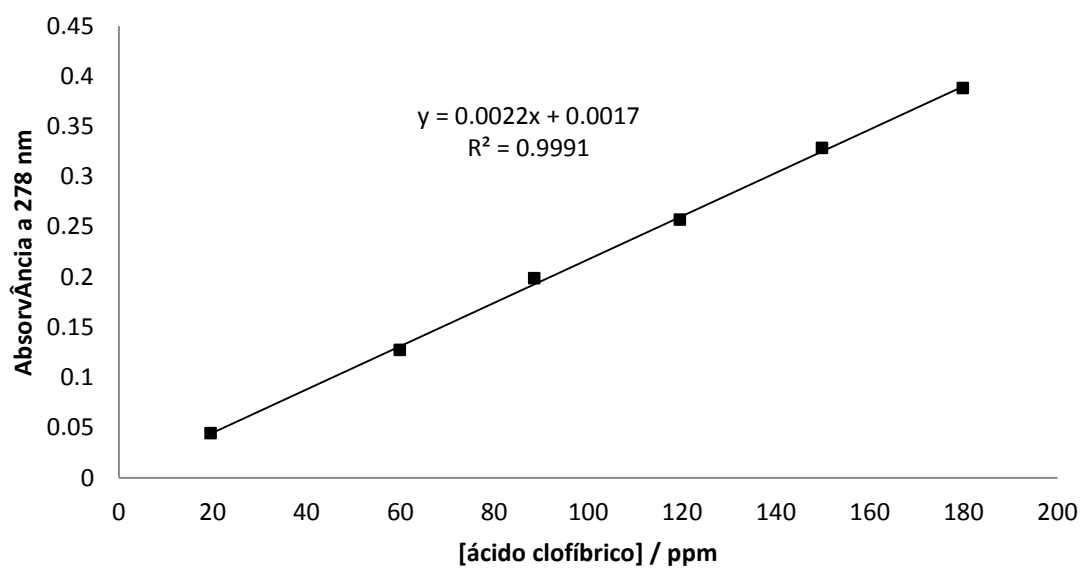


Figura 32 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofibríco em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L⁻¹ CaCO₃.

9.3.2.3. *Água dura, 200 mg L⁻¹ de CaCO₃*

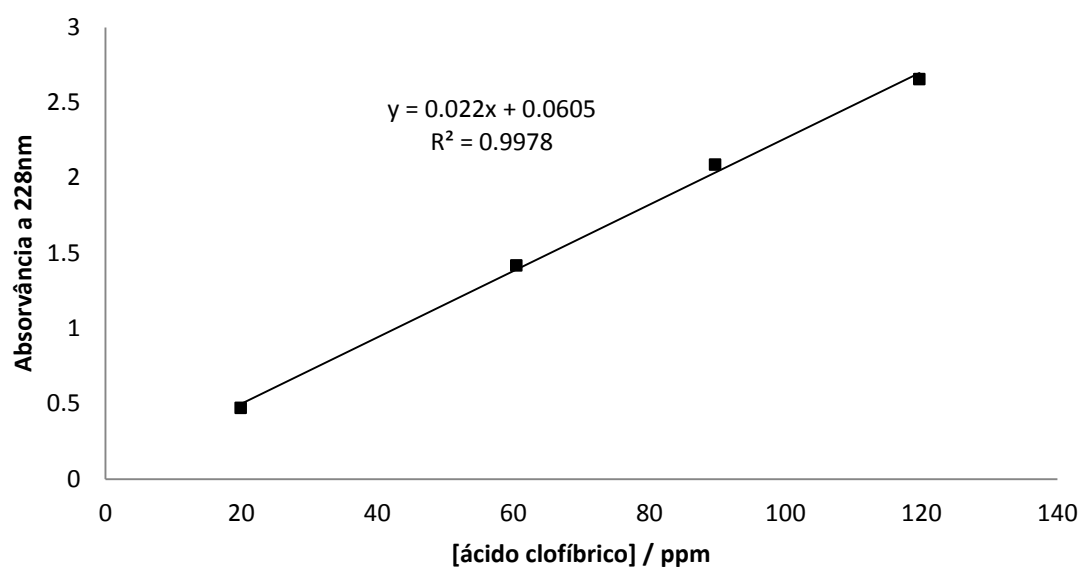


Figura 33 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofibríco em solução a partir de água moderadamente dura 200 mg L⁻¹ CaCO₃.

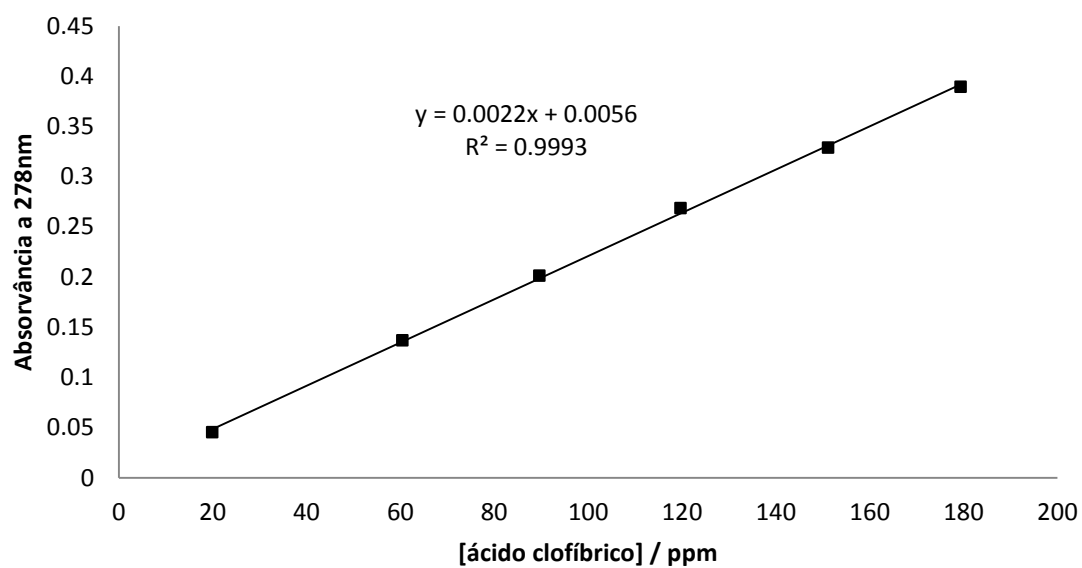


Figura 34 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 278nm para a determinação da quantidade de ácido clofibríco em solução a partir de água moderadamente dura 200 mg L⁻¹ CaCO₃.

9.4. Análise ICP-MS

Tabela 33 – Concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} obtidas pela análise ICP-MS das diferentes amostras utilizadas no estudo da influência destes íons na adsorção do ácido clofíbrico.

Amostra	$[\text{CaCO}_3]$ (mg L ⁻¹)	[ácido clofíbrico] (mg L ⁻¹)	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	$[\text{CaCO}_3]_{\text{calc.}}$ (mg L ⁻¹)
CAC	80	0	19.06	5.76	70
		120	19.91	5.56	71
	200	0	45.60	14.56	171
		120	46.14	14.35	171
CP	80	0	18.90	5.58	69
		120	17.67	5.33	65
	200	0	44.34	14.30	167
		120	44.53	14.14	166

9.5. Comunicações aceites para a apresentação em painel na *Annual World Conference on Carbon 2012* na Cracóvia, Polónia.

Effect of water hardness on clofibric acid adsorption onto activated carbons

Patrick L. Figueiredo¹, Maria M. Diaz¹, Isabel M. Fonseca², Ana S. Mestre¹, Ana P. Carvalho¹

¹ Departamento de Química, REQUIMTE CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

² Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
asmestre@fc.ul.pt

Natural waters are composed by soluble and insoluble materials, that can have organic or inorganic origin. It is well known that the presence of humic acids can lower the adsorption efficiency of activated carbons due to pore blocking, however the effect of water hardness is not so well documented. The water hardness is a measurement of the amount of minerals present, being calcium and magnesium salts the most common. Hardness is usually reported as an equivalent quantity of calcium carbonate, being this a water quality parameter that depends on the geology of each region^[1]. Since advanced water treatment technologies employing activated carbon are used in waters with very distinct hardness degrees, the study of the influence of this parameter on the adsorption of micropollutants is a very pertinent and usefull issue.

In this work, the water hardness on clofibric acid adsorption onto an activated carbon comercialized for water treatment purposes was evaluated. For this purpose, solutions prepared with deionized water (W) and with water of different hardness levels: 80 mg dm⁻³ (W80) and 200 (W200) mg dm⁻³ of equivalent CaCO₃, were used.

The activated carbon has an apparent surface area of 907 m²g⁻¹ as is an essentially microporous solid with a pH at the point of zero charge of 10.

The effect of water hardness on the adsorption of clofibric acid onto the activated carbons was evaluated by kinetic and equilibrium adsorption studies. All the systems presented better fittings to the pseudo-second order kinetic model. The kinetic results revealed that the presence of soluble inorganic matter led to the increase of the removal efficiency from 77 to

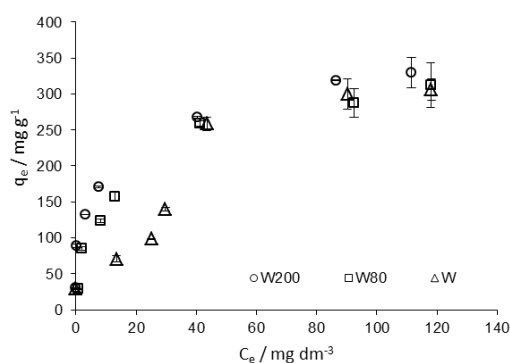


Figure 1- Clofibric acid adsorption isotherm in water with increasing hardness: W – deionized water; W80 – 80 mg dm⁻³ of equivalent CaCO₃ and W200 – 200 mg dm⁻³ of equivalent CaCO₃.

values ≥ 90 %. The equilibrium results (Figure 1) show that while in deionized water the isotherm is of S-type, when W80 and W200 were used the isotherm shape changes for F-type. For higher concentrations the adsorption capacities of the activated carbon do not denote any influence of the water hardness. However, for lower concentrations ($C_e < 40$ mg dm⁻³) the increase of water hardness greatly favours the clofibric acid adsorption onto the activated carbon. Since the contamination of water streams with clofibric acid is at ppbs or ppts level this study allows us to conclude that for basic activated carbons the water hardness will favour the adsorption of clofibric acid.

References

[1] Troise, F.L., Todd, D.K., Leeden, F.V.D., The water encyclopedia, 2nd ed. United States of America: Lewis Publishers, 1990.

Lignocelulosic-based activated carbons for ibuprofen adsorption

Maria M. Diaz¹, Patrick L. Figueiredo¹, Isabel M. Fonseca², Ana S. Mestre¹, Ana P. Carvalho¹

¹ Departamento de Química, REQUIMTE CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

² Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal
ana.carvalho@fc.ul.pt

The use of lignocelulosic wastes as activated carbons precursors has gained special emphasis as it allows to due to reduce production costs of materials with high adsorption capacities. Actually, the implementation of technologies employing activated carbons have as major drawback its costs^[1], and consequently the use of the so called green carbons can allow to extend the use of these powerful advanced water treatment technologies.

The water streams contamination with pharmaceutical compounds has received great attention from the scientific community and agencies that regulate the environmental issues. From this group of pollutants, ibuprofen is one of the active pharmaceutical ingredients (APIs) more often detected in water quality monitor studies, being the second most frequently reported API in finishing drinking water, and also the one for which highest concentrations are reported (> 1 ppb)^[2].

In this work, activated carbons prepared from three different lignocellulosic precursors: cork (CAC), sisal (SAC) and spent coffee grounds (CFAC) by chemical activation with K_2CO_3 were evaluated for the removal of ibuprofen from water. For comparison purposes a commercial available activated carbon (CP) was also tested. The activated carbons were characterized by N_2 and CO_2 adsorption at -196 and 0 °C, respectively, and their surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge. The results revealed that the prepared activated carbons and the commercial sample have apparent surface areas near the $900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, being all essentially microporous solids.

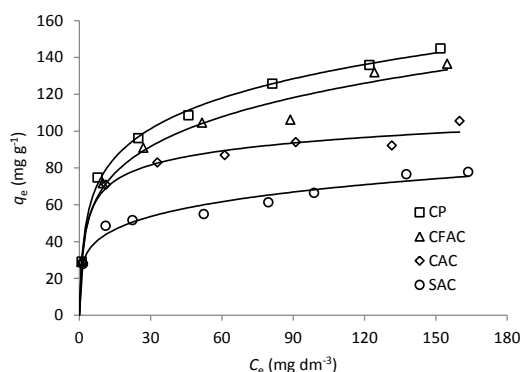


Figure 1- Ibuprofen adsorption isotherms on the studied carbons at 30 °C. Symbols correspond to the experimental data, whereas the lines represent the fitting to the Redlich-Petersen isotherm.

The adsorption of ibuprofen onto the activated carbons was evaluated by kinetic and equilibrium adsorption assays. All the systems presented better fittings to the pseudo-second order kinetic model. The equilibrium results (Figure 1) did not adjust to the linear form of Langmuir or Freundlich isotherms, being the better fitting obtained for the nonlinear three-parameter Redlich-Petersen equation. From the results presented in Figure 1 it is possible to conclude that among the waste derived solids, coffee-based activated carbon has the highest adsorption capacity for ibuprofen, which is very similar to the adsorption attained with the commercial sample.

References:

- [1] Roskill Report, The Economics of Activated Carbon, 6th ed. Roskill Information Services Ltd; Clapham Road, London, 1998.
- [2] Daughton, C. G., In Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations, American Chemical Society: 2010; Vol. 1048, pp 9-68.